ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



53. BAND HEFT 5 JULI 1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

M. Straumanis und *J. Sauka*, Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten des Jods. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 5. 43.)

L. Küchler, Der homogene thermische Zerfall von Cyclopentan. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 5. 43.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.

Von

J. Meixner.

(Eingegangen am 22. 2. 43.)

Es wird eine systematische thermodynamisch-phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Gasmischungen mit chemisch reagierenden, dissoziierenden und anregbaren Komponenten entwickelt. Ihre Grundlage sind die Erhaltungssätze für Energie, Impuls, Materie, ferner die Gesetze der Thermodynamik, insbesondere der zweite Hauptsatz, und schließlich phänomenologische Ansätze, die zum Ausdruck bringen, welche Ströme von Energie, Impuls, Materie und welche Umwandlungsgeschwindigkeiten bei gegebenen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht auftreten. Der Gültigkeitsbereich der Theorie wird untersucht. Er reicht von der gewöhnlichen Dynamik der Gase bis zu den extremen Bedingungen, wie sie bei Verbrennungen und Explosionen bestehen. — Von grundlegender Bedeutung für die thermodynamisch-phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse sind die Begriffe der lokalen Entropieerzeugung und der Entropieströmung sowie die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen.

1. Problemstellung.

Viele irreversible Prozesse lassen sich, so verschiedenartig die Gebiete der Physik und Chemie sind, denen sie zugehören, unter einheitlichen Gesichtspunkten behandeln. Beispiele dafür sind Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, Diffusion, chemische Reaktionen, innere Reibung in Flüssigkeiten und Gasen und das gleichzeitige Auftreten, d. h. die Überlagerung von mehreren dieser einfachen irreversiblen Prozesse. Solche Überlagerungen sind häufig besonders interessant, weil sie zu neuen Effekten führen können; so tritt beim Zusammenwirken von Wärmeleitung und Diffusion die Erscheinung der Thermodiffusion auf, während die thermoelektrischen Erscheinungen ihren Ursprung im Zusammenwirken von Elektrizitäts- und Wärmeleitung haben.

Für eine Behandlung solcher irreversiblen Prozesse bieten sich zwei verschiedene Ausgangspunkte. Der erste ist die kinetische Theorie der Materie, der zweite ist die Thermodynamik in Verknüpfung mit der Mechanik sowie mit der Elektrodynamik, soweit elektrische Erscheinungen in Betracht kommen, und mit der Optik, falls Strahlungsvorgänge eine Rolle spielen. Die zweite Behandlungsweise, die uns

hier vornehmlich beschäftigt, wollen wir als die thermodynamisch-phänomenologische bezeichnen. Beide Behandlungsweisen haben ihre Vorzüge. Die kinetische Theorie reicht in ihrer Leistungsfähigkeit wesentlich weiter als die thermodynamisch-phänomenologische Theorie; sie erlaubt die Behandlung beliebig großer Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, und sie gibt auch bestimmte, auf die Atom- und Moleküleigenschaften gegründete numerische Werte für die in der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie auftretenden phänomenologischen Koeffizienten, wie Wärmeleitfähigkeit, Koeffizient der inneren Reibung, Diffusionskoeffizient, chemische Reaktionsgeschwindigkeiten usw. Aus mathematischen Gründen ist es jedoch oft nicht möglich, die kinetische Theorie bis zu zahlenmäßigen Werten für diese Koeffizienten durchzuführen, und man muß sich in solchen Fällen mit den gelieferten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten (z. B. Wärmeleitungsgesetz) zufrieden geben.

Die thermodynamisch-phänomenologische Theorie muß sich von vornherein auf solche Systeme beschränken, in denen die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht zum Teil gering sind. Für Gase können wir das noch genauer so aussprechen: Für die Translationsfreiheitsgrade dürfen die Abweichungen vom Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz nicht groß sein; dagegen ist es hinsichtlich der Konzentration der chemisch reagierenden Komponenten möglich, auch große Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht in Betracht zu ziehen. Außerdem kann man auch noch Anregungs- und Dissoziationsvorgänge, ebenfalls mit beliebig großen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, erfassen. Dazu ist nur insofern von atomaren Vorstellungen Gebrauch zu machen, als der Begriff der Energieniveaus eine Rolle spielt; als phänomenologische Koeffizienten treten hier die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Energieniveaus auf. Die Behandlung solcher Vorgänge schlägt somit die Brücke zwischen einer rein makroskopischen Theorie und der allgemeinen Relaxationstheorie der irreversiblen Prozesse[1]).

Die Abgrenzung des Gültigkeitsbereichs der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse ist also dadurch gegeben, daß wenigstens hinsichtlich der Translation der Atome und Moleküle die Abweichungen von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung bzw. vom thermodynamischen Gleichgewicht hinreichend klein

[1]) Vgl. R. de L. Kronig, Physik. Z. **39** (1938) 509.

sind. Damit fallen z. B. Atom- und Molekularstrahlen oder hochverdünnte Gase, deren freie Weglänge mit den Gefäßdimensionen vergleichbar ist, nicht mehr in den Rahmen dieser Theorie. Ihr Anwendungsbereich ist aber, wie noch auseinandergesetzt wird, trotz dieser Einschränkung so groß, daß er die wichtigsten irreversiblen Prozesse in vollem Umfang umfaßt. Er enthält z. B. die vollständige Dynamik von Gasen und Gasmischungen einschließlich chemischer Umsetzungen und Anregungen der Moleküle, also auch die Verbrennungs- und Explosionsvorgänge. Selbst extreme Verhältnisse, wie sie z. B. in der Flammenfront von brennbaren Gasmischungen vorliegen können, sind im allgemeinen nicht auszunehmen.

Ein weiterer Vorzug der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse liegt darin, daß sie uns unmittelbar die wesentlichen und bestimmenden thermodynamischen Größen für die einzelnen Vorgänge erkennen läßt. Das Beispiel der Diffusion zeigt dies besonders deutlich; während das Diffusionsgesetz im allgemeinen in der von Fick angegebenen Form ausgesprochen wird, wonach der Diffusionsstrom proportional zum Konzentrationsgradienten ist, lehrt die thermodynamisch-phänomenologische Theorie, daß die bestimmende Größe für die Diffusion der Gradient des Planckschen charakteristischen Potentials bzw. der Gradient des chemischen Potentials ist. Im isothermen Fall kommt man wieder auf das Ficksche Diffusionsgesetz zurück. Aber auch im Fall ortsunabhängiger Konzentrationen ergibt sich wegen der Temperaturabhängigkeit des Planckschen charakteristischen Potentials ein Diffusionsstrom, wenn ein Temperaturgradient vorhanden ist. Dieser Diffusionsstrom ist ein Bestandteil des gesamten Thermodiffusionsstroms.

Die Grundlage der hier entwickelten thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse sind die allgemeinen Erhaltungssätze der Physik für Energie, Impuls, elektrische Ladung (soweit elektrische Erscheinungen in Betracht kommen) und für die Mengen der chemischen Elemente. Dazu treten die Prinzipien der Thermodynamik, insbesondere der zweite Hauptsatz, und gewisse phänomenologische Ansätze, die die Geschwindigkeit des Ablaufs der irreversiblen Vorgänge beschreiben. Für diese Ansätze spielt der allgemeine Reziprozitätssatz von Onsager[2]) eine sehr wichtige Rolle.

[2]) L. Onsager, Physic. Rev. **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.

Wenn er auch mit kinetischen Methoden oder, wie von ONSAGER selbst, auf Grund von schwankungstheoretischen Betrachtungen aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bewiesen werden kann, so kann man ihn doch als einen Satz der makroskopischen Physik ansehen; denn zu seiner Formulierung sind nur makroskopische Begriffe nötig, und man kann ihn daher, wenn man von kinetischen Vorstellungen und Überlegungen ganz absehen will, ähnlich wie die Erhaltungssätze und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik als einen Erfahrungssatz auffassen.

Wesentlich ist, daß sich die Begriffe der Temperatur und der Entropie anwenden lassen; daher kommt auch die Beschränkung auf Systeme mit geringen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, wenigstens hinsichtlich der Translation der Atome und Moleküle. Daneben sind aber auch noch zwei andere Begriffe von Bedeutung, die lokale Entropieerzeugung und die Entropieströmung; in der Lehre vom thermodynamischen Gleichgewicht treten sie nicht in Erscheinung, für den Aufbau einer systematischen Theorie der irreversiblen Prozesse spielen sie jedoch eine grundlegende Rolle.

Aus dem allgemeinen Charakter der hier aufgeführten Grundlagen der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse läßt sich bereits ein Schluß auf die vielen Anwendungsmöglichkeiten ziehen. Von diesen soll hier neben dem elementaren Beispiel der Wärmeleitung im festen Körper, das nur zur Erläuterung der Methode dient, das Verhalten eines Gases mit chemisch reagierenden, dissoziierenden und anregbaren Komponenten näher untersucht werden. Es braucht sich dabei nicht um ein ideales Gas zu handeln; sogar für Flüssigkeiten sind die Ergebnisse in gewissem Umfang noch gültig.

2. Die Anwendbarkeit der Grundbegriffe der Thermodynamik.

An der Spitze einer thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse steht die Frage, inwieweit es erlaubt ist, die thermodynamischen Begriffe der Temperatur, der inneren Energie und der Entropie auf ein System anzuwenden, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Antwort auf diese Frage kann natürlich nicht von der Thermodynamik gegeben werden; dazu sind kinetische Überlegungen unerläßlich. Wir führen sie im

besonderen für ideale Gase durch, weil wir für solche in Arbeiten von ENSKOG[3]) [4]) alle erforderlichen Unterlagen zur Verfügung haben.

Für die innere Energie und die Entropie sind die kinetischen Definitionen ohne weiteres klar. Die innere Energie pro Gramm U ist gleich der Summe der Energien (ungeordnete Translationsenergie, Rotations-, Schwingungs-, Anregungsenergie) der einzelnen Moleküle in einem hinreichend kleinen Volumenelement, dividiert durch die in demselben enthaltene Masse. Die Entropie S pro Gramm wird, ausgehend von der BOLTZMANNschen Beziehung, wonach die Entropie proportional zum Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes ist, definiert. Der entscheidende Punkt liegt darin, wie die so definierten Größen bei Systemen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, mit den entsprechenden thermodynamischen Begriffen zusammenhängen. Zur Klärung dieses Punktes muß zunächst die Anwendbarkeit des Temperaturbegriffs bei irreversiblen Prozessen näher untersucht werden. Vom experimentellen Standpunkt aus wird man kein Bedenken haben, z. B. in einem wärmedurchströmten Körper jedem Punkt eine bestimmte Temperatur zuzuschreiben; an der Oberfläche kann man sie ja ohne weiteres mit dem Thermoelement abgreifen. Es ist aber auch klar, daß eine solche Messung die Verhältnisse an der Meßstelle, die notwendig eine gewisse Ausdehnung hat, stört, ferner, daß man mit einer solchen Messung die Existenz einer Temperatur an der Meßstelle schon in die Messung hineinsteckt. Daher ist eine theoretische Untersuchung der Anwendbarkeit des Temperaturbegriffs und ihrer Grenzen unerläßlich. Eine solche hat MEISSNER[5]) für einatomige Gase durchgeführt. Er findet, daß ein sehr dünnes Plättchen mit ideal glatter Oberfläche, das sich in einem expandierenden Gas mitbewegt und in Energieaustausch mit dem Gas steht, verschiedene Temperaturen annimmt, je nachdem es in die Expansionsrichtung oder senkrecht dazu gestellt ist. Der Unterschied dieser beiden Temperaturen ist aber im allgemeinen außerordentlich gering, und sie stimmen hinreichend genau mit der gaskinetischen Temperatur überein, welche durch die bekannte Beziehung $3\,RT = Mc^2$ definiert wird (R = Gaskonstante pro Mol, M = Molekulargewicht, c^2 = mittleres Geschwindigkeitsquadrat des ungeordneten Teils der Translation der Moleküle). Damit ist aber auch

[3]) D. ENSKOG, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Diss. Uppsala 1917. [4]) D. ENSKOG, Z. Physik **54** (1929) 498. [5]) W. MEISSNER, Ann. Physik (5) **36** (1939) 303.

gezeigt, daß die kinetisch definierte innere Energie, soweit sie von der Translationsbewegung herrührt, mit der Temperatur in dem bekannten, auch in der Thermodynamik für einatomige Gase verwendeten Zusammenhang $MU = \frac{3}{2} RT$ steht.

Die kinetisch aus der Boltzmannschen Beziehung berechnete Entropie muß bei Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht in die thermodynamische Entropie übergehen. Bei geringen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht wird man erwarten, daß die Entropie durch eine Potenzreihenentwicklung nach den die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht beschreibenden Größen darstellbar ist; als solche Größen kommen im Fall eines reinen Gases in erster Linie der Temperaturgradient und das Geschwindigkeitsgefälle in Betracht; bei Gasmischungen würden auch noch die Konzentrationsgradienten eine Rolle spielen. In der Tat findet Enskog[6]) für reine einatomige Gase in zweiter Näherung den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} S(T,\varrho) &= S_0(T,\varrho) - \frac{\alpha}{5}\cdot\frac{\varkappa^2}{p^2 T}(\operatorname{grad} T)^2 \\ &- \frac{\beta}{2}\cdot\frac{\eta^2}{pT\varrho}\left[\frac{2}{3}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}-\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)^2+\frac{2}{3}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}-\frac{\partial v_3}{\partial x_3}\right)^2+\frac{2}{3}\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_3}-\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)^2\right. \\ &\left.+\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}+\frac{\partial v_2}{\partial x_1}\right)^2+\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3}+\frac{\partial v_3}{\partial x_2}\right)^2+\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1}+\frac{\partial v_1}{\partial x_3}\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$S_0(T,\varrho)$ ist die thermodynamische Entropie pro Gramm in Abhängigkeit von Temperatur T und Dichte ϱ, p der Druck des Gases. $\varkappa$ und η sind Wärmeleitfähigkeit bzw. Reibungskoeffizient. α und β sind reine Zahlen, die sich nur wenig von 1 unterscheiden. x_1, x_2, x_3 sind kartesische Raumkoordinaten, v_1, v_2, v_3 sind die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}$.

Daß in (1) keine linearen Glieder im Temperaturgradienten bzw. im Geschwindigkeitsgefälle, aber auch kein Produktglied aus beiden auftreten, rührt daher, daß eine Umkehrung des Temperaturgradienten oder des Geschwindigkeitsgefälles den Wert von $S(T,\varrho)$ unverändert lassen muß. Zur Abschätzung des Zusatzgliedes zur thermodynamischen Entropie S_0 in (1) setzen wir für $\varkappa$ und η die Werte ein, wie sie für Atome gelten, die als elastische Kugeln idealisiert werden dürfen. Es gilt nach Enskog[7]) mit einer für die Abschätzung hinreichenden Näherung

$$\varkappa = \frac{5}{2}\eta c_v, \quad \eta = \frac{5\sqrt{2\pi}}{16} l \sqrt{p\varrho}. \quad (2)$$

[6]) D. Enskog, Z. Physik **54** (1929) 498. [7]) D. Enskog, Diss. Uppsala 1917.

c_v ist die spezifische Wärme pro Gramm, l die mittlere freie Weglänge. Damit lassen sich die Koeffizienten von $(\text{grad}\, T)^2$ bzw. der eckigen Klammer in (1) abschätzen zu $1{\cdot}2\, l^2 c_v / T^2$ bzw. $0{\cdot}3\, l^2/T$. Ist ΔT die Temperaturänderung über eine freie Weglänge in Richtung von grad T (also $|\text{grad}\, T| = \Delta T / l$), und ist $v_2 = v_3 = 0$, $v_1 = v_1(x_2)$ (das ist ein wichtiger und charakteristischer Spezialfall), ferner Δv die Änderung von v_1 über eine freie Weglänge in der x_2-Richtung, so haben die beiden Zusatzglieder zur thermodynamischen Entropie in (1) die Größe $1{\cdot}2\, c_v \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2$ bzw. $0{\cdot}3\, \frac{(\Delta v)^2}{T}$. Bei der letzteren Größe liegt es nahe, die Temperatur durch die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten Translation auszudrücken gemäß $c_v T = \frac{1}{2} \overline{c^2}$; sie nimmt dann den Wert $0{\cdot}6\, c_v \frac{(\Delta v)^2}{\overline{c^2}}$ an.

Als Bedingung dafür, daß die Zusatzglieder in (1) zur thermodynamischen Entropie S_0 vernachlässigbar sind, erhält man daher die Bedingungen $\Delta T \ll T$ und $\Delta v \ll \sqrt{\overline{c^2}}$, oder in Worten ausgedrückt: Die absolute Temperatur T darf sich auf einer freien Weglänge nur wenig gegenüber dem Wert von T selbst ändern; die Geschwindigkeitsänderung auf einer freien Weglänge muß klein gegen die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten Translation oder, was auf dasselbe hinauskommt, klein gegen die Schallgeschwindigkeit sein. Bei Gasmischungen würde man ähnliche Bedingungen für die Konzentrationsänderung auf einer freien Weglänge angeben können.

Der Bereich, in dem man Abweichungen der Entropie von dem Wert, der für das thermodynamische Gleichgewicht gilt, vernachlässigen darf, ist also außerordentlich groß; beispielsweise wird für Luft bzw. Wasserstoff unter Normalbedingungen mit einer freien Weglänge von $6 \cdot 10^{-6}$ bzw. $11 \cdot 10^{-6}$ cm erst für einen Temperaturgradienten von etwa $5 \cdot 10^7$ bzw. $2{\cdot}4 \cdot 10^7$ Grad/cm die Gleichheit von ΔT und T erreicht. Zum Vergleich entnehmen wir einer Arbeit von Clusius, Kölsch und Waldmann[8]) für die Brennzone von Wasserstoffflammen folgende Angaben: Dicke der Brennzone etwa 0·02 cm, Flammentemperatur rund 2000° C. Daraus ergibt sich ein Temperaturgradient von 10^5 Grad/cm in der Flammenfront. Selbst unter Berücksichtigung der hier auftretenden Abweichungen von den Normalbedingungen wird ΔT größenordnungsmäßig nur den hundertsten Teil von T betragen.

---

[8]) K. Clusius, W. Kölsch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem. (A) **189** (1941) 131.

Auch auf Flüssigkeiten und feste Körper lassen sich diese Ergebnisse zweifellos in geeigneter Weise übertragen, indem man z. B. bei letzteren unter freier Weglänge die der Wärmewellen (Wellen im Gitter) versteht.

Bei Mischungen von chemisch reagierenden Gasen oder bei Gasen mit angeregten Molekülen, wo wir gelegentlich auch große Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht in Betracht ziehen werden, ist es natürlich nicht mehr statthaft, mit der Entropie für den bei den gegebenen Bedingungen möglichen Gleichgewichtszustand zu rechnen, man muß hier die Entropie für eine Gasmischung der betreffenden Zusammensetzung nach thermodynamischen Methoden bestimmen.

3. Allgemeine Methode zur Behandlung von irreversiblen Prozessen; Wärmeleitung als Beispiel.

Für die thermodynamisch-phänomenologische Behandlung des zeitlichen Ablaufs von irreversiblen Prozessen zeichnen wir den Weg in folgenden Schritten vor.

A. Zustandsvariable und Zustandsfunktionen. Ein besonders wichtiges Problem ist, die vollständige Gesamtheit von unabhängigen Zustandsvariabeln zu erkennen. Die Zustandsvariabeln beschreiben den Zustand in einem Volumenelement; unter sie sind also z. B. Temperatur, Dichte, Konzentrationen der Komponenten zu rechnen. Die Zahl der unabhängigen Zustandsvariabeln ist bei ablaufenden irreversiblen Prozessen im allgemeinen größer als im thermodynamischen Gleichgewicht, da die thermodynamischen bzw. chemischen Gleichgewichtsbedingungen wegfallen, wenn kein Gleichgewicht mehr vorhanden ist.

Zur vollständigen Gesamtheit von unabhängigen Zustandsvariablen sind bei irreversiblen Prozessen, bei denen Anregungen der Moleküle oder, wie bei Flüssigkeiten und festen Körpern, Übergänge vom geordneten in den ungeordneten Zustand eine Rolle spielen können, auch die Konzentrationen der Moleküle in den einzelnen Anregungszuständen bzw. der Ordnungsgrad zu rechnen. Die Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen kann dadurch recht groß werden. Unter die Zustandsvariablen sind ferner noch die Gradienten der Temperatur, der Konzentrationen und der Geschwindigkeitskomponenten zu rechnen.

Wie kann man nun feststellen, ob man wirklich alle in Betracht kommenden Zustandsvariablen erfaßt hat? Die Antwort darauf kann letzten Endes nur das Experiment geben. Besonders geeignet dafür sind periodische Vorgänge. Man kann z. B. die Absorption und Dispersion von Schallwellen untersuchen und die Ergebnisse mit den theoretischen Folgerungen vergleichen, oder man ermittelt die Werte der Koeffizienten des phänomenologischen Ansatzes (vgl. D), also Wärmeleitfähigkeit, Koeffizient der inneren Reibung usw. bei verschiedenen Frequenzen. Findet man dabei für diese Koeffizienten eine Frequenzabhängigkeit, so deutet diese immer darauf hin, daß eine wesentliche Zustandsvariable nicht erfaßt wurde.

In Abhängigkeit von diesen Zustandsvariablen lassen sich dann die Zustandsfunktionen angeben, soweit sie für uns von Bedeutung sind. Es kommen im wesentlichen die freie Energie sowie die daraus abgeleiteten Größen, insbesondere Entropie, chemische Potentiale, charakteristische Potentiale in Betracht. Wir beziehen alle diese Größen auf 1 g und nicht, wie es in der Thermodynamik meist geschieht, auf eine beliebige Menge. Dadurch, daß damit die Gesamtmenge als Zustandsvariable ausfällt, sehen auch manche Differentialbeziehungen etwas anders aus.

B. Die Kontinuitätsgleichungen. Wir kennen in der Physik eine Reihe von Erhaltungssätzen; solche gelten für die Energie, für den Impuls, für die elektrische Ladung und für die Anzahl der Atome eines jeden chemischen Elements[9] [10] in abgeschlossenen Systemen. Für ein Teilvolumen eines abgeschlossenen Systems gelten diese Erhaltungssätze im allgemeinen nicht mehr; denn das Teilvolumen kann mit seiner Umgebung Energie, Impuls, elektrische Ladung und Materie austauschen. Dann lassen sich die Erhaltungssätze in der Form aussprechen, daß mit der Zunahme oder Abnahme einer dieser Größen im Teilvolumen ein Zu- oder Wegströmen dieser Größe von der Umgebung her oder nach ihr hin verbunden ist. Mathematisch wird dieser Sachverhalt unter Einführung der Begriffe Energiestrom, Impuls-

[9]) Von der Umwandelbarkeit der Atome durch Kernreaktionen sehen wir ab; für unsere Zwecke können wir die Atome bzw. die Elektronen und Atomkerne als die letzten unteilbaren Bausteine der Materie ansehen. Eine weitere Zurückführung auf Neutronen, Protonen könnte, wo nötig, leicht vorgenommen werden.

[10]) Im Rahmen der Physik der kleinen Geschwindigkeiten kann man statt von der Erhaltung der Atomzahl auch von der Erhaltung der Masse für jedes einzelne chemische Element sprechen.

strom, elektrischer Strom, Materiestrom in Gestalt von Kontinuitätsgleichungen formuliert.

Zur näheren Erläuterung stellen wir die Kontinuitätsgleichung für die Energie in einem festen Körper auf; von seiner thermischen Ausdehnung sei abgesehen. Die innere Energie pro Gramm sei U, pro Kubikzentimeter ϱU; die innere Energie im Gebiet G ist das Raumintegral von ϱU über das Gebiet G. Die zeitliche Änderung ist gleich der in dieses Gebiet durch seine Oberfläche σ in einer Sekunde hineingeströmten Energie, also

$$\frac{d}{dt}\int_G \varrho U d\tau = -\int_\sigma W_n d\sigma. \tag{3}$$

$d\tau$ = Volumenelement, W_n = Komponente des Wärmestroms $\vec{W}$, senkrecht zum Oberflächenelement $d\sigma$ und positiv gerechnet, wenn an dieser Stelle Wärme nach außen abgegeben wird. Nach dem Gaussschen Satz ist

$$\int_\sigma W_n d\sigma = \int_G \operatorname{div} \vec{W} d\tau. \tag{4}$$

Aus (3) und (4) folgt daher, da beide Formeln auch für jedes beliebig kleine Volumenelement gelten, die Kontinuitätsgleichung für die Energie in differentieller Form

$$\varrho \frac{dU}{dt} + \operatorname{div} \vec{W} = 0. \tag{5}$$

C. Die „Kontinuitätsgleichung“ für die Entropie. Für die Entropie gilt kein Erhaltungssatz; für sie gibt es also auch keine eigentliche Kontinuitätsgleichung. Doch läßt sich die Tatsache, daß die Entropie in einem abgeschlossenen System nicht abnehmen kann, durch eine Gleichung zum Ausdruck bringen, die einer Kontinuitätsgleichung sehr ähnlich ist.

Betrachten wir zunächst wieder unser Beispiel der Wärmeleitung im festen Körper. Für die zeitliche Änderung der Entropie im Kubikzentimeter, d. h. für $\varrho \frac{dS}{dt}$, folgt aus (5) wegen $dS = dU/T$ nach einfacher Umformung[11])

$$\varrho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \frac{\vec{W}}{T} = -\frac{1}{T^2}(\vec{W}, \operatorname{grad} T) \equiv \vartheta. \tag{6}$$

[11]) Man braucht dazu die Formel für die Divergenz eines Produktes aus einem Skalar und einem Vektor $\operatorname{div} \frac{\vec{W}}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{W} + \left(\vec{W}, \operatorname{grad} \frac{1}{T}\right)$.

Die Bedeutung dieser Gleichung wird klar, wenn man sie über das ganze, als abgeschlossen angenommene System integriert. Das Raumintegral über div $\vec{W}/T$ läßt sich nach dem GAUSSschen Satz [vgl. Gleichung (4)] in ein Oberflächenintegral $\int (W_n/T)\,d\sigma$ verwandeln; dieses verschwindet, da wegen der angenommenen Abgeschlossenheit des Systems durch die Oberfläche kein Wärmestrom fließt, also dort $W_n = 0$ ist. Die Integration der linken Seite von (6) gibt daher die Entropiezunahme pro Sekunde für das ganze System, ausgedrückt durch das Raumintegral der rechten Seite von (6). Es liegt daher nahe, die rechte Seite von (6) (mit ϑ abgekürzt) als die pro Sekunde in der Volumeneinheit erzeugte Entropie anzusehen; diese ist damit durch die für den irreversiblen Vorgang charakteristischen Größen Temperaturgradient und Wärmestrom ausgedrückt. ϑ bezeichnen wir als lokale Entropieerzeugung, $T\vartheta$ wird Energiedissipation genannt.

Ein Vergleich der „Kontinuitätsgleichung" (6) für die Entropie mit der Kontinuitätsgleichung (5) für die Energie legt weiter die Deutung von $\vec{W}/T$ als Entropiestrom in Analogie zum Energiestrom $\vec{W}$ nahe. Dann läßt sich der Inhalt der Gleichung (6) so aussprechen: Die sekundliche Entropiezunahme eines Volumens setzt sich aus der in ihm pro Sekunde erzeugten Entropie und aus der pro Sekunde in das Volumen hineingeströmten Entropie zusammen.

Die Deutung von ϑ als lokale Entropieerzeugung hat natürlich nur dann einen befriedigenden Sinn, wenn ϑ eine wesentlich positive Größe ist, die nur in besonderen Fällen verschwindet, auf keinen Fall aber negativ wird. In unserem Beispiel ist das tatsächlich erfüllt; denn in isotropen Körpern sind Wärmestrom und Temperaturgradient immer entgegengesetzt gerichtet, in anisotropen Körpern bilden sie immer einen stumpfen Winkel, der in besonderen Fällen 180° sein kann. Daher wird das skalare Produkt $(\vec{W}, \operatorname{grad} T)$ immer negativ und damit $\vartheta > 0$; nur dann kann $\vartheta = 0$ werden, wenn $\vec{W} = 0$ oder $\operatorname{grad} T = 0$ (diese beiden Bedingungen sind gleichwertig, falls die Wärmeleitfähigkeit weder verschwindet noch unendlich groß wird).

Die Energiedissipation schreiben wir noch in folgender Gestalt

$$\begin{aligned} T\vartheta &= \left(\vec{W}, \operatorname{grad} \ln \frac{1}{T}\right) \\ &= W_1 \frac{\partial}{\partial x_1}\left(\ln \frac{1}{T}\right) + W_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\left(\ln \frac{1}{T}\right) + W_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\left(\ln \frac{1}{T}\right). \end{aligned} \qquad (7)$$

W_1, W_2, W_3 sind die Komponenten des Wärmestromvektors $\vec{W}$; x_1, x_2, x_3 sind die Raumkoordinaten. Die Energiedissipation stellt sich als Produkt einer Transportgröße $\vec{W}$ und eines zweiten Faktors dar, der ein Maß für die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht ist und der die Ursache des Energietransports aufzeigt; in der Komponentendarstellung wird aus dem skalaren Produkt der beiden Vektoren eine Summe von gewöhnlichen Produkten. In Analogie zur Beziehung „Arbeit gleich Kraft mal Weg" wollen wir formal grad ln $1/T$ als „Kraft" $\vec{L}_W$ bezeichnen, die den Wärmestrom $\vec{W}$ verursacht. Bei allgemeineren irreversiblen Vorgängen wird sich ergeben, daß sich die Energiedissipation stets als Summe von Produkten aus „Kräften" L_i und zugehörigen Strömen X_i darstellen läßt:

$$T\vartheta = \sum_{i=1}^{n} X_i L_i \geqq 0\,. \tag{8}$$

Die „Ströme" X_i brauchen nicht notwendig einen räumlichen Transport zu bedeuten; zu ihnen gehören z. B. auch Umwandlungsgeschwindigkeiten bei chemischen Reaktionen.

In der Formulierung $\vartheta \geqq 0$ ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in differentieller Form, d. h. nicht für abgeschlossene Systeme, sondern in verfeinerter Form für die einzelnen Volumenelemente gefaßt.

D. Der phänomenologische Ansatz. Wir befassen uns zunächst wieder mit dem Beispiel der Wärmeleitung im festen Körper. Die Kontinuitätsgleichung (5) für die Energie reicht für die Behandlung von Wärmeleitungsproblemen nicht aus. Es ist noch ein sogenannter phänomenologischer Ansatz für den Zusammenhang zwischen Wärmestrom und der Ursache des Wärmestroms, d. h. der ihn verursachenden „Kraft" hinzuzunehmen. Speziell für die Wärmeleitung im isotropen Körper reicht es praktisch immer aus, Proportionalität zwischen beiden Größen anzunehmen, so daß

$$\vec{W} = -\varkappa \operatorname{grad} T = \varkappa T \cdot \vec{L}_W\,. \tag{9}$$

$\varkappa$ wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Sie kann nicht negativ sein, da sonst nach (7) $T\vartheta = \varkappa T L_W^2$ für $\vec{L}_W \neq 0$ im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz negativ werden würde.

Für die Wärmeleitung in anisotropen kristallinen Körpern ist der phänomenologische Ansatz (9) zu eng; er ist erfahrungsgemäß zu verallgemeinern in

$$\left.\begin{aligned} W_1 &= -\varkappa_{11}\frac{\partial T}{\partial x_1} - \varkappa_{12}\frac{\partial T}{\partial x_2} - \varkappa_{13}\frac{\partial T}{\partial x_3}, \\ W_2 &= -\varkappa_{21}\frac{\partial T}{\partial x_1} - \varkappa_{22}\frac{\partial T}{\partial x_2} - \varkappa_{23}\frac{\partial T}{\partial x_3}, \\ W_3 &= -\varkappa_{31}\frac{\partial T}{\partial x_1} - \varkappa_{32}\frac{\partial T}{\partial x_2} - \varkappa_{33}\frac{\partial T}{\partial x_3}, \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

oder in abgekürzter Schreibweise

$$W_i = -\sum_{k=1}^{3} \varkappa_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^{3} T\varkappa_{ik}\cdot L_{Wk} \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{10b}$$

wo die L_{Wk} die Vektorkomponenten von $\overrightarrow{L_W}$ sind. An die Stelle der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ tritt der Wärmeleitfähigkeitstensor mit den neun Komponenten $\varkappa_{ik}$ $(i, k = 1, 2, 3)$.

An dem Ansatz (10) ist für später folgendes bemerkenswert. Wir können die Wärmeleitung formal als Überlagerung von drei irreversiblen Prozessen auffassen, Wärmeleitung in der x_1- bzw. x_2- bzw. x_3-Richtung. Die entsprechenden Kräfte sind $L_{Wi} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\ln\frac{1}{T}\right)$ $(i = 1, 2, 3)$. Die Energiedissipation ergibt sich dann aus (7) in Übereinstimmung mit (8) zu

$$T\vartheta = W_1 L_{W_1} + W_2 L_{W_2} + W_3 L_{W_3}. \tag{11}$$

Der Ansatz (10) bedeutet nun, daß diese drei irreversiblen Prozesse nicht voneinander unabhängig sind (abgesehen von dem Sonderfall, daß die Koordinatenachsen mit den Hauptachsen des Wärmeleitungstensors zusammenfallen). Eine Kraft L_{W_1}, d. h. ein Temperaturgradient in der x_1-Richtung, ruft im anisotropen Körper im allgemeinen nicht nur einen Wärmestrom in der x_1-Richtung, sondern auch einen solchen in der x_2- und x_3-Richtung hervor; die maßgebenden Koeffizienten hierfür sind $\varkappa_{21}$ und $\varkappa_{31}$.

Auch bei Überlagerung von anderen irreversiblen Prozessen wird man daher eine Beeinflussung entsprechender Art wie bei der Wärmeleitung im anisotropen festen Körper erwarten müssen. Wir kennen dafür verschiedene Beispiele und erwähnen hier als besonders markante Fälle die Thermodiffusion (siehe unten) und die Thermoelektrizität.

Betrachten wir nur kleine Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, so sind für den Ansatz, der den Zusammenhang zwischen Kräften L_i und Strömen X_i bei einer Überlagerung beliebiger einfacher irreversibler Prozesse vermitteln soll, die Möglich-

[12]) Vgl. J. MEIXNER, Ann. Physik (5) **36** (1939) 105; **40** (1941) 165.

keiten bereits sehr eingeschränkt. Für $L_i = 0$ muß $X_i = 0$ gelten; ferner werden wir für kleine Werte der L_i eine lineare Abhängigkeit der X_i von den L_i anzunehmen haben. Damit kommen wir auf den Ansatz

$$X_i = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} L_k \qquad (i = 1, 2 \ldots, n). \tag{12}$$

Die a_{ik} bezeichnen wir als phänomenologische Koeffizienten. Sie sind nicht voneinander unabhängig. Außer den unten zu besprechenden Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen bestehen zwischen ihnen häufig weitere Beziehungen, die sich aus Symmetriebetrachtungen herleiten lassen. Als Beispiel sei die Vereinfachung des Wärmeleitungstensors im isotropen Medium erwähnt [vgl. (9) und (10)].

Bei größeren Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, wie wir sie hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Dissoziation und Anregung gelegentlich in Betracht ziehen werden, müssen allgemeinere funktionale Abhängigkeiten zwischen den X_i und den L_i

$$X_i = X_i(L_1, L_2, \ldots, L_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{13}$$

zugelassen werden. Sie gehen für kleine Werte der L_i durch Potenzreihenentwicklung nach den L_i und Vernachlässigung höherer Glieder in (12) über. Bei größeren Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht hinsichtlich des Temperaturgradienten, des Geschwindigkeits- und des Konzentrationsgradienten reicht jedoch ein Ansatz der Form (13) nicht mehr aus, da dann auch höhere Ableitungen der Temperatur usw. nach den Koordinaten eine Rolle spielen. Doch kommen solche große Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht für uns nicht in Betracht (vgl. auch Abschnitt 2).

Die Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik verlangt nun, daß

$$T\vartheta = \sum_{i=1}^{n} X_i L_i = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} a_{ik} L_i L_k \tag{14}$$

bei beliebigen Werten der L_i nicht negativ wird. Die Koeffizienten a_{ik} unterliegen somit der Beschränkung, daß die mit ihnen gebildete quadratische Form nicht-negativ definitiv ist. Für den allgemeinen Ansatz (13) ist entsprechend zu fordern, daß die Funktion $\sum_{i=1}^{n} X_i(L_1, L_2, \ldots, L_n) \cdot L_i$ bei beliebigen Werten der L_i nicht negativ werden darf.

E. Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen. Wir haben nun noch zu begründen, warum wir für die Beschreibung der irreversiblen Prozesse nicht wie üblich die Gradienten der Temperatur, der Konzentrationen usw. zugrunde legen, sondern die auf den ersten Blick im allgemeinen weniger einfach erscheinenden „Kräfte" L_i. Mathematisch sind beide Beschreibungen gleichwertig; sie lassen sich ineinander umrechnen. Der Ausdruck für die Energiedissipation nimmt jedoch nur dann eine einfache Gestalt an, wenn wir mit den „Kräften" L_i arbeiten. Im übrigen würde aber nichts im Wege stehen, an Stelle des Ansatzes (12) die Ströme X_i als lineare Funktionen der Gradienten von Temperatur, Konzentrationen usw. anzusetzen. Der Vorteil des Arbeitens mit den „Kräften" L_i zeigt sich erst darin, daß im Ansatz (12) zwischen den Koeffizienten α_{ik} der einfache, von Onsager (loc. cit.) bewiesene Zusammenhang

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \qquad (i, k = 1, 2, 3) \tag{15}$$

besteht.

Für unser Beispiel der Wärmeleitung im festen anisotropen Körper besagen die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen, daß der Wärmeleitungstensor symmetrisch ist, d. h. $\varkappa_{ik} = \varkappa_{ki}$ für alle i, k; d. h. ein Temperaturgradient von 1°/cm in der x_2-Richtung erzeugt in der x_1-Richtung denselben Wärmestrom wie in der x_2-Richtung ein Temperaturgradient von 1°/cm, der in der x_1-Richtung liegt.

Als weitere Beispiele zu den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen erwähnen wir die Thomsonsche Beziehung zwischen Thermokraft und Peltier-Effekt.

4. Die Grundgleichungen für den Ablauf irreversibler Prozesse in beliebigen idealen Gasen.

Wir legen Gasmischungen zugrunde. Ihre Komponenten mögen miteinander chemisch reagieren können; die Moleküle und Atome seien anregbar. Die Grundgleichungen für den Ablauf irreversibler Prozesse in solchen Gasen umfassen eine Reihe von wichtigen Spezialfällen; neben der einfachen Aerodynamik mit innerer Reibung und Wärmeleitung beschreiben sie die Erscheinungen der Diffusion und Thermodiffusion, der Dissoziation, chemischen Reaktion und Anregung mit ihrem Einfluß auf Absorption und Dispersion des Schalls; insbesondere sind auch die Verbrennungs- und Explosionserscheinungen enthalten.

Bei der Ableitung der Grundgleichungen halten wir uns eng an den im letzten Abschnitt vorgezeichneten Weg.

A. Es ist zweckmäßig, anzunehmen, daß alle chemischen Elemente, die im Gas vorhanden sind, auch in der freien atomaren Form auftreten können. Die Dichten der atomaren unangeregten Komponenten des Gases bezeichnen wir mit $\varrho_1, \varrho_2, \ldots, \varrho_n$; die Dichten der übrigen Komponenten seien $\varrho_{n+1}, \ldots, \varrho_N$. Dabei zählen wir alle Atome und Moleküle derselben Art, die sich in einem bestimmten Anregungszustand befinden, als besondere Komponente. Für die Gesamtdichte ϱ gilt dann

$$\varrho = \sum_{i=1}^{N} \varrho_i \,. \tag{16}$$

Das thermodynamische Verhalten der Gasmischung wird durch die freie Energie pro Gramm $F(\varrho_i, T)$ ausgedrückt. Für ideale Gase läßt sich diese Zustandsfunktion so schreiben:

$$F = \sum_{i=1}^{N} c_i \{f_i(T) + RT[\ln \varrho c_i - 1]\}. \tag{17}$$

Die c_i sind die Konzentrationen in Mol/Gramm; es gilt also

$$\varrho_i = M_i c_i \varrho\,, \quad \sum_{i=1}^{N} M_i c_i = 1\,, \tag{18}$$

wenn die M_i die Molekulargewichte der Komponenten sind. $u_i = f_i - T\,df_i/dT$ ist die innere Energie pro Mol für die Komponente i.

In bekannter Weise folgt aus (17) die Entropie pro Gramm

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\sum_{i=1}^{N} c_i \left\{\frac{\partial f_i}{\partial t} + R[\ln \varrho c_i - 1]\right\}. \tag{19}$$

Definieren wir die chemischen Potentiale pro Gramm μ_i durch

$$\mu_i = \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho_i} = \frac{1}{M_i}\{f_i + RT \ln \varrho c_i\} - F(\varrho_i, T), \tag{20}$$

so ergibt sich die Zustandsgleichung (p = Druck)

$$p = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \varrho_i = \varrho RT \cdot \sum_{i=1}^{N} c_i \,. \tag{21}$$

Die gleichzeitige Einführung von molaren Größen (c_i) und von Massengrößen (ϱ_i) ist wegen des heterogenen Charakters des ganzen Problems angebracht; die zweckmäßigen Größen zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens sind die molaren; dagegen sind für das dynamische Verhalten (Bewegungsgleichungen bzw. Impulssatz, Energiesatz) die Masse und die aus ihr abgeleiteten Dichten die grundlegenden Größen.

Als Strömungsgeschwindigkeit $\vec{v}$ mit den Komponenten v_1, v_2, v_3 definieren wir nicht die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in einem Volumenelement, sondern die Schwerpunktsgeschwindigkeit; d. h. wir berechnen den Impuls des Volumenelements und dividieren durch die in ihm enthaltene Masse. Nur wenn wir die Strömungsgeschwindigkeit auf diese Weise definieren, läßt sich die gesamte Energie in einem Volumenelement additiv aus der kinetischen Energie der Strömung und aus der inneren Energie, d. h. der kinetischen Energie der ungeordneten Translation und eventuell vorhandener Energien nichttranslatorischen Charakters (Schwingungsenergie usw.) zusammensetzen.

Die Diffusionsströme $\vec{D}_i$ definieren wir als die Mengen (in Gramm pro Quadratzentimeter und Sekunde) der betreffenden Komponenten, die in 1 sec durch eine Fläche von 1 cm² diffundieren, die sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegt und auf der Richtung von $\vec{v}$ senkrecht steht. Gleichwertig damit ist die Definition von $\vec{D}_i$ als Impuls, den die in 1 cm³ enthaltene Menge der Komponente i für einen mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ mitbewegten Beobachter hat. Aus der Definition von $\vec{v}$ folgt, daß der Gesamtimpuls von 1 cm³ für den mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ mitbewegten Beobachter verschwindet; daher gilt

$$\sum_{i=1}^{N} \vec{D}_i = 0. \qquad (22)$$

Schließlich sei Γ_i die Menge in Gramm pro Kubikzentimeter und Sekunde der Komponente i, die in 1 cm³ und in 1 sec durch chemische Umwandlung, Dissoziation, Anregung und ihre Umkehrung (kurz Abregung genannt) erzeugt wird. Die Γ_i sind nicht voneinander unabhängig. Die Gesamtzahl der Atome jedes chemischen Elements in der Gasmischung muß ja erhalten bleiben. Enthält die Komponente i etwa ν_{i1} Atome der Art 1, ν_{i2} Atome der Art 2 usw., so gilt

$$\frac{\Gamma_j}{M_j} + \sum_{i=n+1}^{N} \nu_{ij} \frac{\Gamma_i}{M_i} = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n). \qquad (23)$$

Für die Molekulargewichte gilt

$$M_i = \sum_{j=1}^{n} \nu_{ij} M_j \qquad (i = n+1, \ldots, N). \qquad (24)$$

Die Summe aller Γ_i verschwindet nach (23) und (24). Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden alle Γ_i einzeln.

B. Für die Dichten der Komponenten gelten die Kontinuitätsgleichungen

$$\frac{d\varrho_i}{dt} + \varrho_i \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{D_i} = I_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{25}$$

Sie drücken aus, daß die Dichte einer Komponente sich außer durch Ausdehnung und Kompression auch durch Diffusion und Umwandlung ändern kann. Für die Gesamtdichte folgt aus (25) wegen (22), (23) und (24)

$$\frac{d\varrho}{dt} + \varrho \operatorname{div} \vec{v} = 0. \tag{26}$$

Für die zeitliche Änderung der Konzentrationen folgt aus (25) und (26)

$$\frac{d(\varrho_i/\varrho)}{dt} + \frac{1}{\varrho} \operatorname{div} \vec{D_i} = \frac{1}{\varrho} I_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, N). \tag{27}$$

Unter d/dt ist die substantielle Differentiation

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}, \operatorname{grad}), \tag{28}$$

d. h. die zeitliche Änderung bezüglich der mit der Strömungsgeschwindigkeit $\vec{v}$ mitbewegten Materie zu verstehen.

Der Impulserhaltungssatz kann in der Form des Newtonschen Gesetzes „Kraft = Impulsänderung in der Zeiteinheit" ausgesprochen werden. Die Impulsänderung bzw. Beschleunigung von 1 g Gas ist gleich dem Oberflächenintegral der Reibungsdrucke und des sogenannten statischen Druckes (d. h. des Druckes, der in die Zustandsgleichung des Gases eingeht). Die Summe dieser Drucke wird durch den Drucktensor p_{ik} $(i, k = 1, 2, 3)$ beschrieben. Die Umwandlung des Oberflächenintegrals in ein Raumintegral führt schließlich auf

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{\varrho} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{29}$$

Von äußeren Kräften sehen wir dabei ab; ihre Berücksichtigung würde keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereiten[13]).

Da jede Kraft eine Impulsübertragung bzw. einen Impulsstrom bedeutet, so kann (29) auch so ausgesprochen werden, daß der Impuls von 1 g Gas sich ändert, indem von der Umgebung her Impuls in das betrachtete Volumen von 1 g Gas hineinströmt. Das entspricht der Deutung, die die kinetische Gastheorie für die innere Reibung gibt; aber auch für den statischen Druck ist eine solche Deutung möglich und sinnvoll.

[13]) Vgl. J. Meixner, Ann. Physik (5) **39** (1941) 333.

Der Tensor p_{ik} ist symmetrisch, d. h. es gilt $p_{ik} = p_{ki}$ für alle i, k.

Der Energiesatz, auf 1 g Gas angewandt, besagt, daß sich die Summe aus kinetischer Energie $\frac{1}{2} v^2$ und innerer Energie U einmal durch die von den Drucken (und eventuell vorhandenen äußeren Kräften) am betrachteten Volumen geleistete Arbeit, ferner durch eine von der Umgebung hereinströmende Energie $\vec{W}$ (erg cm^{-2} sec^{-1}) ändert. In $\vec{W}$ soll die durch Konvektion bedingte Energieströmung nicht enthalten sein. Man erhält unter Anwendung des Gaussschen Satzes

$$\varrho \frac{d}{dt}\left(\frac{v^2}{2} + U\right) = -\sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_k}(p_{ik} v_i) - \operatorname{div} \vec{W}. \tag{30}$$

Die zeitliche Änderung der kinetischen Energie läßt sich mit Hilfe von (29) [man multipliziere diese Gleichung skalar mit $\varrho \vec{v}$ und subtrahiere sie von (30)] eliminieren. Es ergibt sich

$$\varrho \frac{dU}{dt} = -\sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \operatorname{div} \vec{W}. \tag{31}$$

C. Aus der thermodynamischen Differentialbeziehung

$$dU - T\,dS = \frac{1}{\varrho} \sum_{i=1}^{N} \mu_i \, d\varrho_i \tag{32}$$

und aus den Kontinuitätsgleichungen (25) und (31) folgt durch Elimination von dU/dt und $d\varrho_i/dt$

$$\varrho \frac{dS}{dt} = -\sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \frac{p_{ik}}{T} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{W} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\mu_i}{T} (\varrho_i \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{D}_i - \Gamma_i). \tag{33}$$

Daraus gewinnt man durch Umformung unter Berücksichtigung von (23) (vgl. auch die Anmerkung S. 244)

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div}\Big(\vec{W} - \sum_{i=1}^{N} \mu_i \vec{D}_i\Big)\Big/T = \Big(\vec{W}, \operatorname{grad} \frac{1}{T}\Big) - \sum_{i=1}^{N} \Big(\vec{D}_i, \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}\Big) \\ - \sum_{i=n+1}^{N} \Big(\mu_i - \sum_{j=1}^{n} \nu_{ij} \frac{M_j}{M_i} \mu_j\Big) \frac{\Gamma_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} (p_{ik} - p\,\delta_{ik}) \frac{\partial v_i}{\partial x_k}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

δ_{ik} ist der Einheitstensor; $\delta_{ik} = 1$ für $i = k$, $\delta_{ik} = 0$ für $i \neq k$. Die Gleichung (34) ist eine Verallgemeinerung der Gleichung (6). Aus ihr läßt sich für den Entropiestrom $\vec{S}$ (ohne Konvektionsanteil!) die Definition

$$T\vec{S} = \vec{W} - \sum_{i=1}^{N} \mu_i \vec{D}_i \tag{35}$$

ablesen. Zum Entropiestrom durch Wärmeleitung kommt als weiterer Anteil demnach ein Entropiestrom durch Diffusion, dessen Größe durch die chemischen Potentiale μ_i bestimmt ist. Für die Energiedissipation gewinnen wir einen Ausdruck von der in (8) behaupteten Gestalt

$$T\vartheta = (\vec{W}, \vec{L}_W) + \sum_{i=1}^{N} (\vec{D}_i, \vec{L}_{Di}) + \sum_{i=n+1}^{N} \Gamma_i L_{\Gamma i} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} (p_{ik} - p\,\delta_{ik}) L_{ik}, \quad (36)$$

worin die „Kräfte" folgendermaßen definiert sind:

$$\vec{L}_W = \operatorname{grad} \ln \frac{1}{T}, \quad (37)$$

$$\vec{L}_{Di} = -T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N), \quad (38)$$

$$L_{\Gamma i} = -\mu_i + \sum_{j=1}^{n} \nu_{ij} \frac{M_j}{M_i} \mu_j \qquad (i = n+1, \ldots, N), \quad (39)$$

$$L_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) \qquad (i, k = 1, 2, 3). \quad (40)$$

Die hier gegebene Definition der Kräfte $\vec{L}_{Di}$ entspricht nicht der natürlichen Erwartung, daß im thermodynamischen Gleichgewicht alle Kräfte verschwinden sollen. Hätten wir das erreichen wollen, so hätten wir nur die unabhängigen Diffusionsströme einführen dürfen, indem wir etwa $\vec{D}_N$ mittels (22) eliminierten. Als Kräfte hätten wir dann die Größen $\vec{L}_{Di} - \vec{L}_{DN}$ bekommen, die tatsächlich im thermodynamischen Gleichgewicht alle verschwinden. Da es aber willkürlich ist, ob man nun gerade $\vec{D}_N$ oder einen anderen Diffusionsstrom eliminiert, so ist es vorzuziehen, die Theorie, wie oben geschehen, durch Beibehaltung aller $\vec{D}_i$ in eine symmetrische Form zu bringen und dafür den Begriff der „Kraft" nicht mehr so wörtlich zu verstehen.

D. Es ist nun noch anzugeben, welche Ströme bei gegebenen Kräften entstehen. Dies geschieht im phänomenologischen Ansatz. Bei kleinen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht sind die Ströme $\vec{W}$, $\vec{D}_i$, Γ_i, $p_{ik} - p\,\delta_{ik}$ lineare Funktionen der Kräfte $\vec{L}_W$, $\vec{L}_{Di}$, $L_{\Gamma i}$, L_{ik}. Wegen der Isotropie des Gases ergeben sich noch Vereinfachungen in diesem Ansatz. Wir berücksichtigen diese Isotropie bereits, wenn wir z. B. den Vektor $\vec{W}$ als lineare Funktion der Vektoren $\vec{L}_W$ und $\vec{L}_{Di}$ ansetzen und nicht etwa [ähnlich wie in (10)]

die einzelnen Komponenten von $\vec{W}$ durch lineare Funktionen der Komponenten der $\vec{L}_W$ und $\vec{L}_{Di}$ ausdrücken. Eine lineare Abhängigkeit des Vektors $\vec{W}$ von den Skalaren L_{ri} oder dem Tensor L_{ik} wird durch die Isotropie des Gases ausgeschlossen; wäre eine solche Abhängigkeit vorhanden, so müßten wir einen Vektor zur Verfügung haben, der die Skalare L_{ri} durch Multiplikation zu Vektoren aufbaut oder den symmetrischen Tensor L_{ik} durch Reduktion zu einem Vektor abbaut. In entsprechender Weise läßt sich begründen, daß die Skalare Γ_i bzw. der symmetrische Tensor $p_{ik} - p\delta_{ik}$ nicht von den Vektoren $\vec{L}_W$ und $\vec{L}_{Di}$ in linearer Weise abhängen können. Wir haben daher, mit einer kleinen Vereinfachung, die nachher noch besprochen werden soll, folgenden Ansatz zu machen:

$$\vec{D}_i = \sum_{k=1}^{N} a_{ik} \vec{L}_{Dk} + b_i' \vec{L}_W \qquad (i = 1, 2, \ldots, N), \tag{41}$$

$$\vec{W} = \sum_{i=1}^{N} b_i'' \vec{L}_{Di} + c \vec{L}_W, \tag{42}$$

$$\Gamma_i = \sum_{k=n+1}^{N} A_{ik} L_{rk} \qquad (i = n+1, \ldots, N), \tag{43}$$

$$p_{ik} - p\delta_{ik} = 2\eta L_{ik} - \tfrac{2}{3}\eta\delta_{ik}(L_{11} + L_{22} + L_{33}) \qquad (i, k = 1, 2, 3). \tag{44}$$

Die Begründung für die spezielle Form des Ansatzes (44) findet sich in jedem Lehrbuch der Hydrodynamik. Er enthält insbesondere die Annahme, daß der mittlere Druck gleich dem statischen Druck ist, d. h. $p_{11} + p_{22} + p_{33} = 3p$. Dadurch wird die Zahl der für die Reibung maßgebenden Koeffizienten von zwei auf eins reduziert und die sogenannte Volumenviskosität zum Verschwinden gebracht. Diese Annahme liefert noch eine weitere Vereinfachung, die in (43) und (44) bereits vorweggenommen ist. Man hätte eigentlich zur rechten Seite von (44) ein Glied hinzuzufügen, das sich aus den Skalaren L_{rj} durch Multiplikation mit dem Einheitstensor δ_{ik} zu einem Tensor aufbaut, also ein Glied der Gestalt $\delta_{ik} \cdot \sum_{j=n+1}^{N} B_j'' L_{rj}$. Hält man die Annahme, daß der mittlere Druck gleich dem statischen Druck ist, auch bei chemisch reagierenden und anregbaren Gasen aufrecht, so folgt $\sum_{j=n+1}^{N} B_j'' L_{rj} = 0$ für beliebige L_{rj} und daraus $B_j'' = 0$. Ein entsprechender Zusatz $B_i'(L_{11} + L_{22} + L_{33})$ zur rechten Seite von (43), der die Umwandlungs-

geschwindigkeiten von den L_{ik}, d. h. von den Geschwindigkeitsgradienten abhängig machen würde, fällt dann wegen des Onsagerschen Reziprozitätssatzes weg, der hier $B_i' = B_i''$ verlangt.

Zum Ansatz (41) ist noch eine Bemerkung hinzuzufügen. Nach (22) verschwindet unter beliebigen Bedingungen immer die Summe der Diffusionsströme. Daher müssen für die Koeffizienten a_{ik} und b_i' immer die Bedingungen

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ik} = 0, \qquad \sum_{i=1}^{N} b_i' = 0 \tag{45}$$

erfüllt sein.

Weitere Bedingungen, die im allgemeinen die Gestalt von Ungleichungen haben, liefert der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Setzen wir in (36) auf der rechten Seite für die Ströme die Ausdrücke (41), (42), (43), (44) ein, so ergibt sich für die Kräfte eine quadratische Form, deren Wert bei beliebigen Kräften niemals negativ sein darf. Daraus entstehen Bedingungen wie $c \geqq 0$, $a_{11} \geqq 0$, $a_{11} c - b_1' b_1'' \geqq 0$, $A_{11} \geqq 0$, $\eta \geqq 0$ usw.

E. Die phänomenologischen Ansätze (41), (42), (43), (44) vereinfachen sich noch infolge der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen. Sie besagen hier neben den oben schon vorweggenommenen Bedingungen $B_i' = B_i''$, daß

$$a_{ik} = a_{ki}, \qquad b_i' = b_i'', \qquad A_{ik} = A_{ki}. \tag{46}$$

Wir können und wollen daher die Striche an den b_i' und b_i'' weglassen.

Es sei bemerkt, daß die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen auch dann in der Form (15) angesetzt werden dürfen, wenn die Ströme nicht voneinander unabhängig sind (wie das hier für die Diffusionsströme der Fall ist). Das soll in einer folgenden Arbeit bewiesen werden. Ein anderer Punkt, der dort geklärt wird, ist folgender. Eckart setzt in seiner Theorie der irreversiblen Prozesse[14] (vgl. auch unten) den Energiestrom $\overrightarrow{W}$ zusammen aus einem eigentlichen Wärmestrom $\overrightarrow{W}'$ und einem durch Diffusion transportierten Energiestrom $\sum_{i=1}^{N} \gamma_i \overrightarrow{D}_i$, wo die γ_i Koeffizienten sind, auf deren Bedeutung es hier nicht ankommt. Gelten nun die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen für $\overrightarrow{W}$ und die $\overrightarrow{D}_i$ oder für $\overrightarrow{W}'$ und die $\overrightarrow{D}_i$? Zu dieser Frage

[14]) C. Eckart, Physic. Rev. 58 (1940) 269.

läßt sich zeigen, daß diese Beziehungen für den einen Fall bewiesen werden können, wenn sie im anderen gelten und umgekehrt. Es kommt also nicht auf die spezielle Definition des Wärmestroms an; nur entspricht natürlich einer geänderten Stromdefinition eine andere Kraftdefinition. Aber dadurch wird nur das formale Aussehen der Theorie, nicht ihr Inhalt verändert.

Für den Fall, daß die Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht groß, aber die Gradienten von Temperatur, Konzentrationen und Geschwindigkeit hinreichend klein sind, bleiben die Gleichungen (41), (42), (44) bestehen; an Stelle von (43) haben wir einen allgemeineren Ansatz

$$\Gamma_i = \Gamma_i(L_{\Gamma n+1}, \ldots L_{\Gamma N}) \qquad (i = n+1, \ldots, N) \qquad (47)$$

zu machen. Die ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen besagen hier nur, daß für das chemische Gleichgewicht, d. h. $L_{\Gamma i} = 0$, die Gleichungen bestehen:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial L_{\Gamma k}} = \frac{\partial \Gamma_k}{\partial L_{\Gamma i}} \qquad (i, k = n+1, \ldots, N). \qquad (48)$$

Ob noch weitergehende Beschränkungen für den Ansatz (47) bestehen, ist nicht bekannt.

5. Folgerungen aus den Grundgleichungen.

Wir besprechen erst die phänomenologischen Ansätze (41), (42), (43), (44). Sie zerfallen in drei voneinander unabhängige Gruppen.

Die letzte Gruppe gibt den Zusammenhang des Tensors der Reibungsdrucke mit den Geschwindigkeitsgradienten. Dieser Tensor ist also unabhängig von den Gradienten der Temperatur und der Konzentrationen sowie von den Umwandlungsgeschwindigkeiten. Es sei aber nochmals an die für die letzte Aussage notwendige Voraussetzung erinnert, daß der mittlere Druck gleich dem statischen Druck, d. h. gleich dem Druck ist, der in die Zustandsgleichung des idealen Gases eingeht. Die Symmetrie dieses Tensors folgt aus dem Impulssatz und Drehimpulssatz.

Die zweite Gruppe verknüpft die Umwandlungsgeschwindigkeiten mit den chemischen Potentialen oder, anders ausgedrückt, mit den Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht. Diese Umwandlungsgeschwindigkeiten sind also nur von der an der betreffenden Stelle herrschenden Temperatur und von den Konzentrationen der Komponenten, nicht aber von den Gradienten dieser Größen abhängig. Sie sind ferner unter der gemachten Voraussetzung, daß der

mittlere Druck gleich dem statischen Druck ist, auch von den Geschwindigkeitsgradienten unabhängig. Die spezielle Gestalt der Beziehungen dieser Gruppe ergibt sich aus dem Mechanismus der chemischen Umwandlungen, d. h. aus den elementaren Umsetzungen und den für sie gültigen Gesetzen. Auch Kettenreaktionen und katalytische Reaktionen lassen sich hier unterbringen.

Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen für die Umwandlungsgeschwindigkeiten, $A_{ik} = A_{ki}$, sind dem Chemiker nicht neu; er kennt sie in einer etwas anderen Gestalt unter dem Namen des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht. Dieses besagt, daß in einem chemischen Gleichgewicht zwischen Substanzen, die mehrere Reaktionen zulassen, jede Reaktion für sich im Gleichgewicht ist, d. h. daß jede Reaktion in gleichem Maße nach links wie nach rechts verläuft.

Die erste Gruppe, nämlich (41) und (42), verknüpft Wärmestrom und Diffusionsströme mit $\vec{L}_W$ und den $\vec{L}_{Di}$, d. h. mit den Gradienten der Temperatur und der Konzentrationen. Der Energiestrom $\vec{W}$ und die Diffusionsströme $\vec{D}_i$ hängen weder von den ablaufenden chemischen Reaktionen noch von den Geschwindigkeitsgradienten ab. An dieser Gruppe von Beziehungen ist besonders bemerkenswert, daß sie nicht in zwei getrennte Gruppen zerfällt, von denen etwa die eine den Energiestrom nur mit $\vec{L}_W$, die andere die Diffusionsströme nur mit den $\vec{L}_{Di}$ verbindet. Es wird Energie nicht nur infolge des Temperaturgradienten transportiert; auch jeder Konzentrationsgradient gibt seinen spezifischen Beitrag zum Energiestrom. Besonders deutlich kommt dies zum Ausdruck, wenn man die $\vec{L}_{Di}$ eliminiert. Dann wird aus (41)[15])

$$W = (c - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} a_{ik} Q_i Q_k) \vec{L}_W + \sum_{i=1}^{N} Q_k \vec{D}_k . \tag{49}$$

Die Q_k sind durch $b_i = \sum_{k=1}^{N} a_{ik} Q_k$ definiert; da diese Gleichungen wegen (45) nicht voneinander unabhängig sind, so sind die Q_k nur bis auf einen gemeinsamen willkürlichen Summanden bestimmt. Die Q_k geben, wie man aus (49) abliest, an, welche Energie mit 1 g der Komponente k durch Diffusion transportiert wird. Sie stimmen mit

[15]) J. Meixner, Ann. Physik (5) **39** (1941) 333.

den von EASTMAN[16]) und WAGNER[17]) definierten Überführungswärmen im wesentlichen überein.

Umgekehrt liefert ein Temperaturgradient nach (42) Diffusionsströme, selbst dann, wenn die Konzentrationen nicht vom Ort abhängen. Diese Erscheinung ist unter dem Namen Thermodiffusion bekannt. Die ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen besagen, daß beide Effekte, die Thermodiffusion und der Energiestrom durch Diffusion, durch dieselben Koeffizienten b_i bestimmt sind.

Eine Kopplung derselben Art, wie sie durch die Koeffizienten b_i zwischen den irreversiblen Prozessen der Wärmeleitung und der Diffusion vermittelt wird, besteht auch durch die Koeffizienten a_{ik} (für $i \neq k$) zwischen den verschiedenen Diffusionsströmen. So kann eine Diffusion der Komponente 1 eintreten, selbst wenn ihre Konzentration ortsunabhängig ist und wenn kein Temperaturgradient vorhanden ist, also keine Thermodiffusion der Komponente 1 möglich ist, allein dadurch, daß irgendeine andere Komponente einen Konzentrationsgradienten aufweist. Die ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen $a_{ik} = a_{ki}$ vermitteln Zusammenhänge zwischen Diffusionseffekten wie Diffusion der Komponente 1 und Konzentrationsgradient der Komponente 2 auf der einen Seite, Diffusion der Komponente 2 und Konzentrationsgradient der Komponente 1 auf der anderen Seite.

Der Ansatz (42) läßt auch die Diffusion zwischen Reaktions-Ausgangs- und -Endprodukten zu ihrem Recht kommen; sie dürfte eine wichtige Rolle bei den Vorgängen in Flammenfronten spielen. Aber auch die Diffusion von Atomen und Molekülen verschiedener Anregungsstufen gegeneinander ist in (42) enthalten. Über die numerische Größe der hierfür maßgebenden Koeffizienten läßt sich natürlich nur durch kinetische Überlegungen etwas aussagen.

Wichtig erscheint noch folgende Bemerkung für die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasmischungen. Geht man von einem vollkommen durchmischten Gas aus und erzeugt in ihm einen Temperaturgradienten, so wird der Wärmestrom nach (32) und (38) gleich

$$\vec{W} = -\left(\frac{c}{T} + \sum_{i=1}^{N} \frac{b_i}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i}{T}\right) \operatorname{grad} T, \qquad (50)$$

d. h. die Wärmeleitfähigkeit ist $\frac{c}{T} + \sum_{i=1}^{N} \frac{b_i}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i}{T}$. Für Mischungen

[16]) E. D. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1482; **50** (1928) 283, 292.
[17]) C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629; **6** (1930) 370.

idealer Gase wird nach (20) unter Berücksichtigung der Bedeutung der f_i und der Bedingung konstanten Druckes (d. h. grad ln $\varrho = -$grad ln T) diese Wärmeleitfähigkeit gleich $\left[c - \sum_{i=1}^{N} (\mu_i + RT) \frac{b_i}{M_i}\right] / T$. Dieser Wert gilt jedoch nur im ersten Augenblick; denn wegen der nun eintretenden Thermodiffusion tritt eine teilweise Entmischung des Gases ein, und nach hinreichend langer Zeit ergibt sich ein Zustand, in dem die Diffusionsströme verschwinden. Dann ist die Wärmeleitfähigkeit nach (49) durch den Ausdruck

$$(c - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} a_{ik} Q_i Q_k) / T = (c - \sum_{i=1}^{N} b_i Q_i) / T$$

gegeben, in dem nun statt der Enthalpien pro Gramm $(\mu_i + RT)/M_i$ die Überführungswärmen Q_i stehen. Es ist also bei jeder Wärmeleitfähigkeitsbestimmung anzugeben, unter welchen Bedingungen hinsichtlich des Mischungszustandes des Gases sie vorgenommen ist.

Die Bedeutung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen für die Theorie der irreversiblen Prozesse geht aus dem oben Gesagten bereits hinreichend hervor. Eine besonders eindrucksvolle Bestätigung dürften sie durch die Thermodiffusion und den kürzlich von Clusius und Waldmann[18]) entdeckten Umkehreffekt erfahren: Zwei chemisch indifferente Gase von gleicher Temperatur diffundieren ineinander, und es wird die Temperatur in beiden Gasräumen gemessen. Obwohl der Energieinhalt und die Temperatur des Systems vor und nach der Mischung einander gleich sind, zeigen sich während des Mischungsvorgangs Wärmeeffekte, die durch den Energietransport infolge Diffusion bedingt sind. Der Thermodiffusionseffekt und dieser Umkehreffekt finden ihre vollkommene Wiedergabe in den Gleichungen (41) und (42). Maßgebend für diese Effekte sind die Kopplungsglieder $b_i \vec{L}_W$ bzw. $\sum_{i=1}^{N} b_i \vec{L}_{Di}$. Aus der Spezialisierung unserer Grundgleichungen auf eine Mischung von zwei chemisch indifferenten Gasen folgt, daß beide Effekte durch einen einzigen Koeffizienten, nämlich den der Thermodiffusion, bestimmt sind. Der von Clusius und Waldmann gefundene Effekt kann also dazu dienen, einmal die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen für den Fall der Wärmeleitung und Diffusion zu bestätigen, zum anderen aber, wie von Clusius und

[18]) K. Clusius und L. Waldmann, Naturwiss. **30** (1942) 711.

WALDMANN betont, den Koeffizienten der Thermodiffusion zu ermitteln.

Theoretisch folgt die Existenz dieses Umkehreffektes für Mischungen von einatomigen Gasen bereits aus der Dissertation von ENSKOG. Auf die Tatsache, daß jeder Diffusionsstrom einen Energiestrom mit sich führt, wurde auch vom Verfasser hingewiesen[19]). Dort wird auch bereits gezeigt, daß für diesen Effekt kein neuer Materialkoeffizient, sondern der Thermodiffusionskoeffizient maßgebend ist, und zwar nicht nur für Mischungen von zwei einatomigen Gasen, für welche man dieses Ergebnis aus der ENSKOGschen Arbeit erhalten kann, sondern auch bei Gasen mit mehratomigen Molekülen und sogar bei nichtidealen Gasen und Flüssigkeiten.

Letzteres ergibt sich auch ohne weiteres daraus, daß in der ganzen im letzten Abschnitt entwickelten Theorie, soweit nicht von der besonderen Gestalt der freien Energie und damit der Zustandsgleichung, wie sie für ideale Gase gelten, Gebrauch gemacht wurde, nur von den allgemeinen Eigenschaften fluider Medien ausgegangen ist. Daher bleiben auch für nichtideale Gase und Flüssigkeiten die phänomenologischen Ansätze (41), (42), (43), (44) gültig, soweit das benutzte System von Zustandsvariablen auch hier noch ein vollständiges ist. Bei Flüssigkeiten wird man allerdings damit rechnen müssen, daß noch weitere Zustandsvariable eine Rolle spielen; man könnte an Ordnungsparameter (Ordnungsenergie) und dergleichen denken.

6. Ergänzungen.

Im Zusammenhang mit der oben entwickelten Theorie der irreversiblen Prozesse erscheint es angebracht, kurz auf die Arbeiten von EASTMAN (loc. cit.) und WAGNER (loc. cit.) sowie auf Arbeiten von ECKART einzugehen[20]).

EASTMAN und WAGNER beschäftigen sich mit sehr allgemeinen irreversiblen Prozessen, beschränken sich aber auf stationäre Systeme, d. h. auf zeitlich unveränderliche Systeme, die mit ihrer Umgebung nur Wärme austauschen; dynamische Betrachtungen fallen daher ganz weg. Aus unseren Grundgleichungen ergeben sich die Gleichungen für die stationären Systeme, indem wir $\vec{v}=0$ und $d/dt=0$ setzen; die Diffusionsströme verschwinden dagegen in solchen stationären

[19]) J. MEIXNER, Ann. Physik (5) **39** (1941) 333. [20]) C. ECKART, Phys. Rev. **58** (1940) 267, 269, 919.

Systemen, bei denen gleichzeitig chemische Reaktionen ablaufen, im allgemeinen nicht (das soll an anderer Stelle noch näher auseinandergesetzt werden). Unsere Ergebnisse für stationäre Systeme stimmen mit denen von Eastman und Wagner, soweit sie nicht Vorgänge im Magnetfeld betreffen[21]), überein; die Voraussetzungen ihrer Herleitung sind jedoch andere. Der wesentliche Unterschied besteht in folgendem. Das, was wir mit den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen erreichen, erhalten Eastman und Wagner mit Hilfe von quasithermodynamischen Betrachtungen, insbesondere unter Benutzung der Annahme, daß ein Entropieaustausch zwischen nichtisothermen Teilsystemen nur durch Stoffübergang, aber nicht durch Wärmeleitung erfolgt. Es ist im Grunde dieselbe Annahme, die in der Theorie der Thermoelektrizität gewöhnlich zur Herleitung der Thomsonschen Beziehung zwischen Thermokraft und Peltier-Koeffizient gemacht wird, nur daß sie dort in der Regel etwas anders ausgesprochen wird; man nimmt dort an, daß man die Methoden und Hauptsätze der Thermodynamik auf die thermoelektrischen Effekte allein anwenden und die Wärmeleitung sowie die Erzeugung Joulescher Wärme dabei unberücksichtigt lassen darf. Die Schwierigkeiten, die für solche Überlegungen bestehen, sind schon oft genug erörtert worden, deshalb erscheint es als besonders befriedigend, daß man auf solche Überlegungen ganz verzichten kann, indem man die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen als Grundprinzip für die Theorie der irreversiblen Prozesse einführt. Für diese Beziehungen existiert ein einwandfreier und durchsichtiger theoretischer Beweis, der auf dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität beruht; wir besitzen aber auch bereits eine Reihe von experimentellen Stützen: Die Bestätigung der Thomsonschen Beziehung, der Beziehung zwischen Ettinghausen-Effekt und 1. Ettinghausen-Nernst-Effekt, der Symmetrie des Wärmeleitungstensors in triklinen Kristallen[22]). Der von Clusius und Waldmann gefundene Effekt dürfte zusammen mit dem Thermodiffusionseffekt eine neue wichtige Bestätigung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen geben, sobald die experimentelle Methode genügend weit entwickelt ist.

Eine Theorie der irreversiblen Prozesse, besonders in chemisch reagierenden Gasen und Flüssigkeiten, wurde vor einiger Zeit auch von

[21]) Vgl. J. Meixner, Ann. Physik (5) **35** (1939) 701; **40** (1941) 165.

[22]) Ch. Soret, Arch. de Genève **29** (1893) 355; **32** (1894) 611. W. Voigt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse (1903) 87.

ECKART entwickelt. Sie steht in engem Zusammenhang mit den Ausführungen der Abschnitte 3 und 4 der vorliegenden Arbeit. Unsere Ausführungen gehen jedoch in verschiedener Hinsicht über die ECKARTschen Arbeiten hinaus.

So findet sich bei ECKART keine physikalisch begründete Anweisung, wie die bei uns als Ströme und Kräfte bezeichneten Größen in Gruppen zu ordnen sind, d. h. welche dieser Größen unter die X_i, welche unter die L_i aufzunehmen sind. Er schreibt, „die Klassifikation der Faktoren der Produkte $X_i L_i$ in X-Faktoren und L-Faktoren ist weitgehend willkürlich". So reiht er denn auch die Komponenten des Wärmestroms unter dieselbe Gruppe wie die Geschwindigkeitsgradienten ein. Unsere Unterscheidung zwischen den X_i und L_i ist dagegen eine physikalische. Die L_i sind Zustandsvariable, die die Abweichungen vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts charakterisieren, während die X_i die dadurch verursachten Ströme bzw. Umwandlungsgeschwindigkeiten sind. Wärmestrom und Geschwindigkeitsgradienten gehören demnach in verschiedene Gruppen.

Auf die ECKARTschen Definitionen des thermodynamischen Gleichgewichts, wie sie sich von der Seite der irreversiblen Prozesse her ergeben, wurde schon an anderer Stelle kritisch eingegangen[23]).

Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der ECKARTschen Theorie bedeutet die Anwendung der ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen. Bei ECKART kommen diese nur in den Ansätzen für die Umwandlungsgeschwindigkeiten zum Ausdruck, indem er das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für die chemischen Reaktionen zugrunde legt.

Auf eine Reihe von Problemen, die sich an die hier auseinandergesetzte Theorie der irreversiblen Prozesse anschließen, soll an anderer Stelle eingegangen werden. Es handelt sich um die Charakterisierungen des thermodynamischen Gleichgewichts bzw. um die Bestimmung der reversiblen Bewegungen eines Gases mit chemisch reagierenden Komponenten, um die Untersuchung der stationären Systeme, um die Transformationseigenschaften der ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen, um den Zusammenhang der ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen mit dem Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht der Chemie sowie um Probleme der Schallabsorption und -dispersion.

[23]) J. MEIXNER, Ann. Physik (5) 41 (1942) 409.

Aachen, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Über die beim Mischen unpolarer Flüssigkeiten auftretende Volumenvermehrung.

Von

H. Dunken.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 1943.)

Für die Konzentrationsabhängigkeit der beim Mischen unpolarer Flüssigkeiten meistens zu beobachtenden Volumenvermehrung wird über einen aus allgemeinen Prinzipien heraus aufzustellenden Differentialansatz eine einfache Formel abgeleitet und am experimentellen Meßmaterial bestätigt gefunden. Für reguläre Packungen von Kugeln verschiedener Größe wird unter Annahme eines bestimmten Mechanismus der Aufweitung eine Modellbetrachtung durchgeführt, welche das erste Ergebnis näher zu erläutern gestattet. Schließlich wird auf Grund allgemeiner Überlegungen statistischer Natur eine von der eingangs erwähnten unabhängige Ableitung der Formel für die Volumenvermehrung gegeben.

Mischt man zwei Flüssigkeiten, die keine Übermoleküle und keine Molekülverbindungen bilden, so zeigt sich wohl fast ausnahmslos eine Vergrößerung der als Molvolumen $V_{M\,12\,\mathrm{exp.}}$ der Mischung gemessenen Raumbeanspruchung gegenüber dem bei genauer Additivität der Raumbeanspruchung nach der Mischungsregel (1) berechneten Volumen $V_{M\,12\,\mathrm{add.}}$[1]).

$$V_{M\,12\,\mathrm{add.}} = c_1 \cdot V_{M_1} + c_2 \cdot V_{M_2} = c_1 (V_{M_1} - V_{M_2}) + V_{M_2}. \qquad (1)$$

(V_{M_1} und V_{M_2} sind die Molvolumina der beiden Flüssigkeiten, c_1 der Molenbruch der Flüssigkeit mit dem Molvolumen V_{M_1}.) Nachdem energetische Beziehungen, wie das Verhältnis von Verdampfungswärme zu Oberflächenenergie von Flüssigkeiten und ihren Mischungen auf Grund der Vorstellung einer Flüssigkeit als dichtester Kugelpackung mit der Koordinationszahl 12 theoretisch abgeleitet und im wesentlichen geklärt werden können[2]), muß man daran denken, auch die

[1]) Dieses molare additive Mischungsvolumen pflegt häufig völlig unbegründet als „ideales" oder „theoretisches" bezeichnet zu werden. Es ist im allgemeinen weder ideal, noch ist es theoretisch einzusehen, daß beim Mischen zweier Flüssigkeiten die Volumina streng additiv sein sollen.

[2]) H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91** (1940) 232. K. L. Wolf und R. Grafe, Kolloid-Z. **98** (1942) 257. H. Klapproth, Diss. Halle 1940, in: Nova Acta Leopold. **9** (1940) 305. R. Grafe, Diss. Halle 1942, in: Nova Acta Leopold. **12** (1942) 141. K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Teil 3, Leipzig 1943.

Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen auf derselben Grundlage zu erörtern.

Eine derartige modellhaft-molekulare Betrachtungsweise der Mischeffekte der Raumbeanspruchung würde danach zunächst auf das rein geometrische Problem von dichtesten Packungen von Kugeln verschiedener Größe führen. Eine exakte Erfassung derartiger Packungen ist nun so schwierig, daß eine allgemeine Lösung bis heute noch nicht vorliegt. Um so bemerkenswerter sind die Bemühungen von H. Harms und R. Grafe[3]), mit Glaskugeln übersichtliche Modellversuche anzustellen und deren Ergebnisse rechnerisch zu erläutern. Hierbei ergab sich, daß beim Mischen von Kugeln verschiedener Größe immer eine Kontraktion eintritt, also eine Verminderung von $V_{M\,12\,\mathrm{exp.}}$ gegenüber $V_{M12\,\mathrm{add.}}$ Im Hinblick auf das weiter unten zu erörternde Meßmaterial, das als Normalfall beim Mischen von Flüssigkeiten eine Volumenvermehrung erkennen zu lassen scheint, dürften die Ergebnisse von H. Harms und R. Grafe wohl ihre Bedeutung mehr für den festen Zustand oder für Flüssigkeiten in der Nähe des Schmelzpunktes haben. Demgegenüber ist bei echten Flüssigkeiten infolge deren im Vergleich zu den festen Körpern lockeren Struktur — man denke an die beim Schmelzen im allgemeinen zu beobachtende Volumenvergrößerung[4]) — eine Behandlung angebracht, die sich auf nicht dichteste Packungen und auf die vorhandene Nahordnung bei fehlender Fernordnung gründet.

Wenn man die bei Mischungen unpolarer Flüssigkeiten zu beobachtenden Differenzen

$$\Delta V = V_{M\,12\,\mathrm{exp.}} - V_{M\,12\,\mathrm{add.}}$$

betrachtet, so scheint, wie eingangs schon erwähnt, eine Aufweitung vorherrschend zu sein; auffallend ist ferner die Symmetrie der ΔV-Kurven nach dem Molenbruch, indem nämlich die Abweichung ΔV beim Molenbruch 0·5 ihr Maximum besitzt und zu den Molenbrüchen 0 und 1 in gleicher Weise abfällt. Diese offenbar statistisch ausgeglichene Natur der Abweichung läßt vermuten, daß bei den über große Zahlen und Zeiten gemittelten Energiebeträgen die Koordinierung eines Moleküls mit zwölf Nachbarn als gewissermaßen strenger Mittelwert eingeht, während die Raumbeanspruchung eine augenblickliche, nur über große Molekülzahlen gemittelte Größe darstellt, bei der man kein so

[3]) H. Harms und R. Grafe, Nova Acta Leopold. **1943**. [4] K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem. (B) **46** (1941), besprechen diese Volumenvermehrung im Hinblick auf eben jene Auflockerung.

spezielles Modell wie das der dichtesten Kugelpackung verwirklicht findet.

Nimmt man einmal das Auftreten der Aufweitung als gegeben hin und sieht darin ein Zeichen dafür, daß sich allgemein verschiedene Dinge schlechter ordnen lassen als gleiche, sei es aus rein gestaltlichen Gründen, wie in einem grob mechanischen Beispiel, oder aus kraftmäßigen Gründen, wie sie bei Molekülen sicher immer auch vorhanden sein werden, so kann man folgende Überlegungen anstellen. Ein kleiner Zusatz des Stoffes 1 zu dem Stoff 2 oder zu einer schon vorhandenen Lösung von 1 in 2 wird offenbar hinsichtlich der Änderung

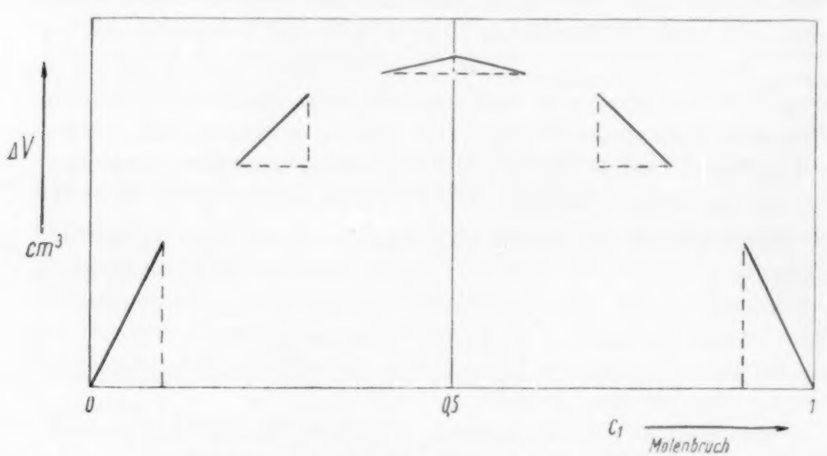


Abb. 1. Differentielles Schema einer Abweichung vom additiven Verhalten in der Raumbeanspruchung.

der Raumbeanspruchung um so weniger ausmachen, je mehr schon von 1 in 2 enthalten ist. Da dasselbe auch in umgekehrter Richtung gilt, folgt qualitativ schon, wie die $\Delta V/c_1$-Kurve verläuft, und daß sie ein Maximum haben muß, wie Abb. 1 schematisch andeutet.

Um über die Lage des Maximums etwas aussagen zu können, erweitere man das morphologische Prinzip, daß Ähnliches von Ähnlichem gelöst wird, dahin, daß irgendeine Abweichung vom additiven Verhalten bei gleicher Konzentrationsänderung ihrem Absolutbetrage nach um so geringer ausfallen wird, je Ähnlicheres sich in Ähnlichem löst. Das bedeutet, da eine Mischung zweier Stoffe im Molverhältnis 1 : 1 bzw. vom Molenbruch 0·5 jedem der beiden reinen Mischungsbildner am ähnlichsten ist, daß ein Zusatz von einem der beiden

Stoffe die geringste Änderung in ΔV beim Molenbruch $c_1 = 0{\cdot}5$ ergeben wird, d. h.

$$\frac{d(\Delta V)}{dc_1} = 0$$

bei $c_1 = 0{\cdot}5$.

Die mathematische Formulierung obiger Sätze führt zu der „Differentialgleichung der Volumenaufweitung":

$$d(\Delta V) = a\,(0{\cdot}5 - c_1)\,dc_1. \qquad (2)$$

In Worten: Die Änderung von ΔV durch einen kleinen Zusatz dc_1 ist proportional dem Abstand vom Molenbruch 0·5 und diesem Zusatz selber.

Die Integration von (2) führt unter Beachtung der Randbedingungen und wenn wir noch die maximale Abweichung bei $c_1 = 0{\cdot}5$ mit ΔV_m bezeichnen, zu der einfachen Gleichung (3):

$$\Delta V = 4\,\Delta V_m\,(c_1 - c_1^2). \qquad (3)$$

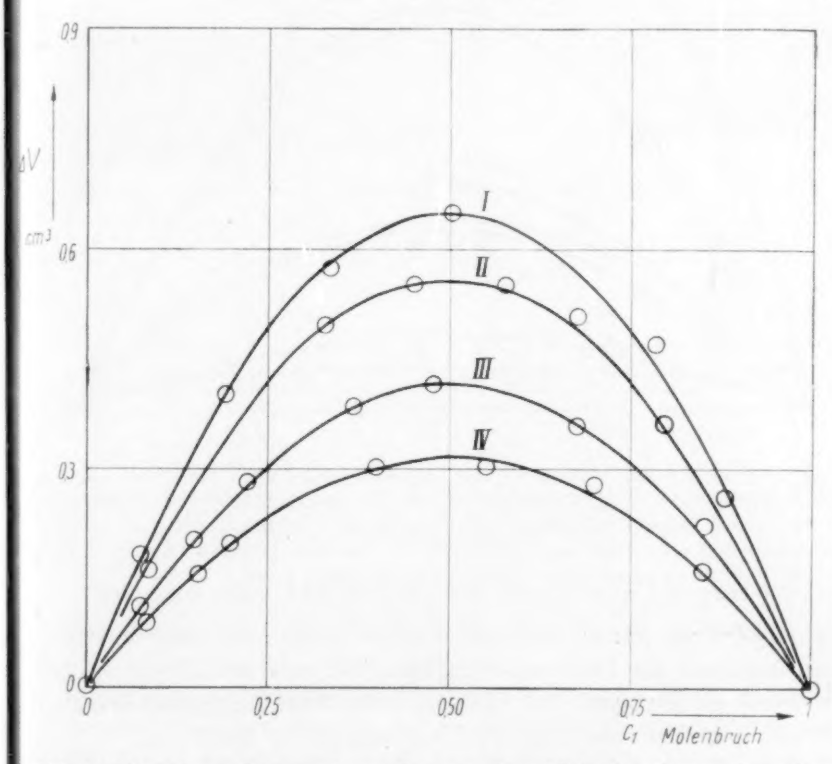


Abb. 2. Abweichung der experimentellen von der additiv berechneten Raumbeanspruchung bei Cyclohexan—Benzol (I), Schwefelkohlenstoff—Benzol (II), Hexan—Benzol (III) und Cyclopentan—Benzol (IV).

Die Abb. 2, 3 und 4 zeigen, wie genau dieses Gesetz experimentell bestätigt wird. Mit Kreisen sind die im Versuch ermittelten ΔV-Werte eingetragen; ausgezogen ist die nach Gleichung (3) berechnete Kurve gezeichnet, wobei ΔV_m aus den Meßpunkten interpoliert ist, soweit bei $c_1 = 0{\cdot}5$ kein Meßpunkt vorhanden ist. Aus der Gültigkeit der

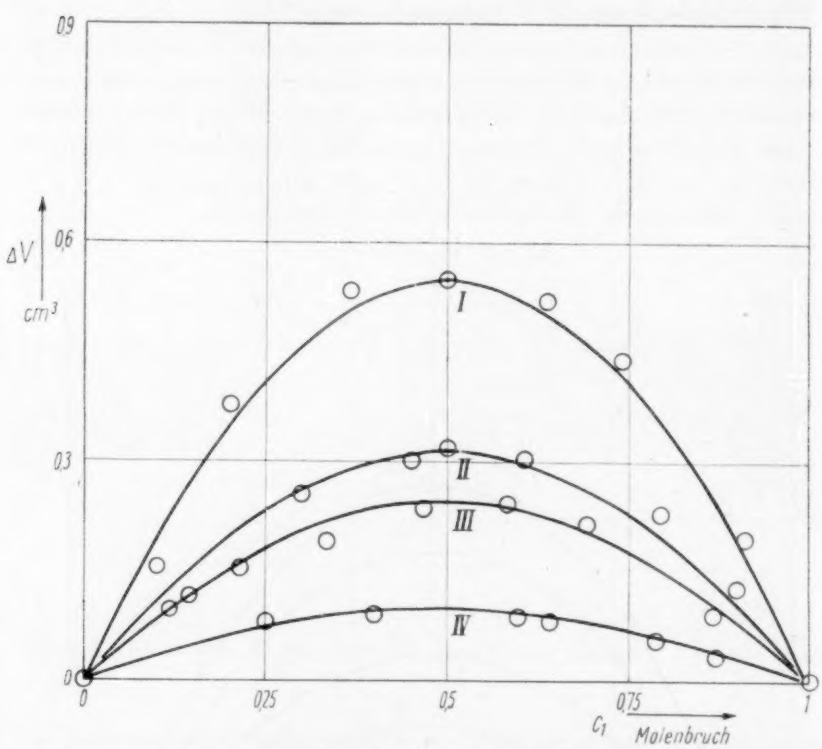


Abb. 3. Abweichung der experimentellen von der additiv berechneten Raumbeanspruchung bei Schwefelkohlenstoff—Cyclohexan (I), Schwefelkohlenstoff—Tetrachlorkohlenstoff (II), Tetrachlorkohlenstoff—Cyclohexan (III) und Dioxan—Cyclohexan (IV). (Letztere im Maßstab 1 : 10.)

Formel (3) folgt ferner, daß alle Kurven durch eine passende Ordinatenstreckung zur Deckung zu bringen sind, wie Abb. 5 zeigt, wo nur Meßwerte eingetragen sind, die an zehn Mischungsreihen erhalten wurden. Schreibt man nämlich Gleichung (3) in der Form

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_m} = 4\,(c_1 - c_1^2),$$

so erkennt man, daß für alle in Abb. 5 aufgenommenen Mischungs-

reihen die reduzierte Aufweitung $\Delta V / \Delta V_m$ identisch sein muß. Dadurch kommt die Gemeinsamkeit im Verhalten der Flüssigkeitsmischungen hinsichtlich ihrer Raumbeanspruchung auch formelmäßig zum Ausdruck.

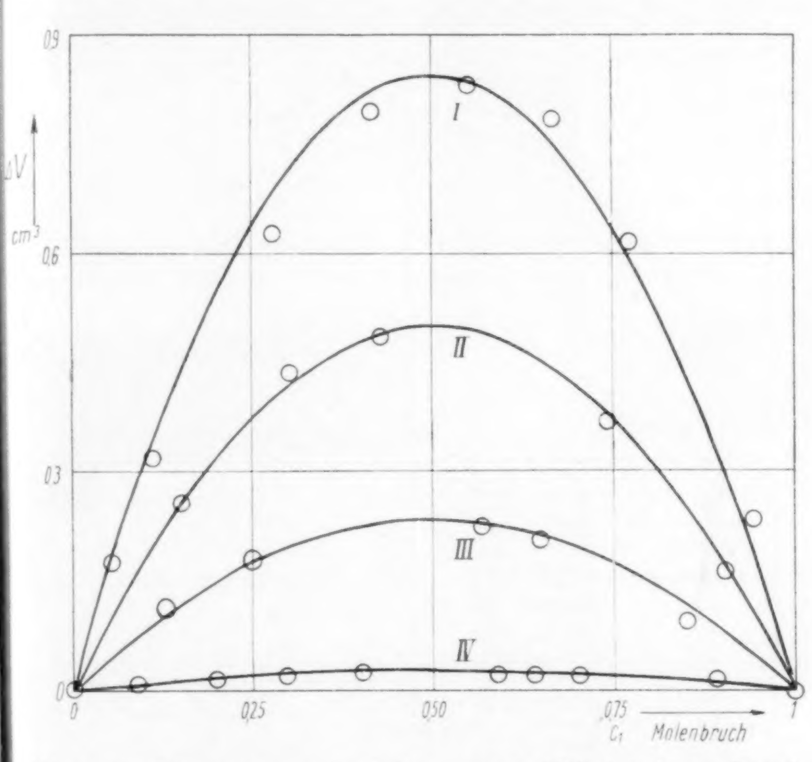


Abb. 4. Abweichung der experimentellen von der additiv berechneten Raumbeanspruchung bei Schwefelkohlenstoff—Dioxan (I), Propionsäure—Hexan (II), Tetrachlorkohlenstoff—Heptan (III) und Hexadecan—Heptan (IV).

Weiterhin zeigt Abb. 6, daß auch Mischungen von zwei polaren, Übermoleküle bildenden Stoffen eine weitgehende Annäherung an das Verhalten nach Gleichung (3) zeigen.

Die voranstehenden Betrachtungen sollen nun durch einige Berechnungen ergänzt werden, die vielleicht im Verständnis der symmetrischen[5]) Aufweitung etwas weiter führen als die anfänglichen Erörterungen.

[5]) Diesen Begriff nicht zu eng ausgelegt.

Wie schon betont wurde, dürfte es gar nicht so wichtig und nötig sein, die Geometrie einer Flüssigkeitspackung durch dichteste Kugelpackungen anzunähern. Es gibt einfacher zu handhabende Modelle, wie z. B. eine reguläre Anordnung, die das Wesentliche bereits

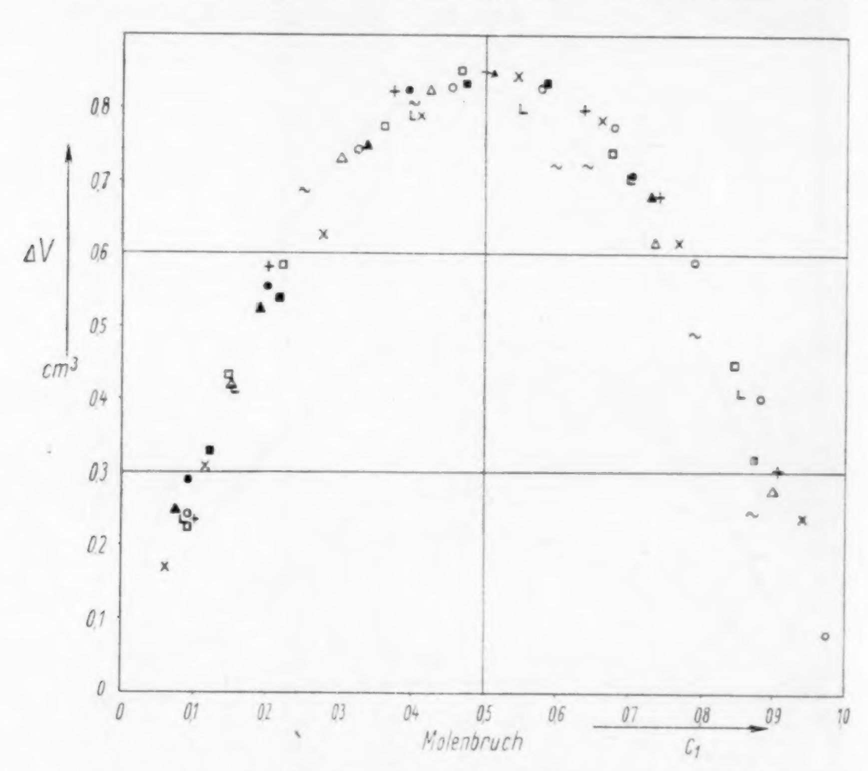


Abb. 5. Gleichheit der reduzierten Volumenaufweitung bei zehn der Mischungsreihen der Abb. 2 bis 4. Die Zeichen bedeuten:

Zeichen	Gemisch	Maßstab
×	Schwefelkohlenstoff — Dioxan	1 : 1
+	Schwefelkohlenstoff — Cyclohexan	1·55 : 1
○	Schwefelkohlenstoff — Benzol	1·52 : 1
△	Propionsäure — Hexan	1·68 : 1
□	Hexan — Benzol	2·05 : 1
▲	Cyclohexan — Benzol	1·31 : 1
●	Hexadecan — Heptan	28·3 : 1
■	Tetrachlorkohlenstoff — Cyclohexan	3·47 : 1
∾	Dioxan — Cyclohexan	0·85 : 1
∟	Cyclopentan — Benzol	2·58 : 1

erkennen lassen. Da auch diese als Flüssigkeitsmodell herangezogen werden sollen, zeige folgende Darstellung die Verwandtschaft zwischen hexagonaler und regulärer Packung. In Abb. 7a ist eine dichteste Kreisanordnung gezeichnet. In Abb. 7b ist eine andere, ihr sehr ähnliche Packung dargestellt, die dadurch erhalten wird, daß konzentrische

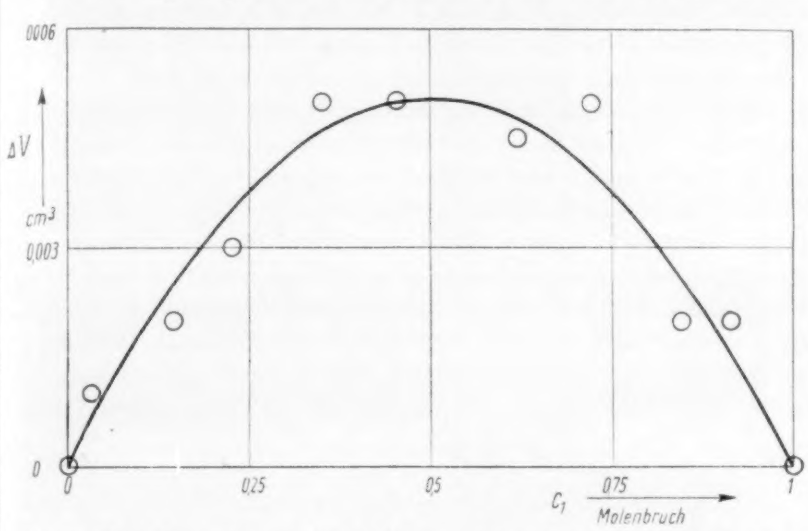


Abb. 6. Abweichung der experimentellen von der additiv berechneten Raumbeanspruchung bei Äthanol—Methanol.

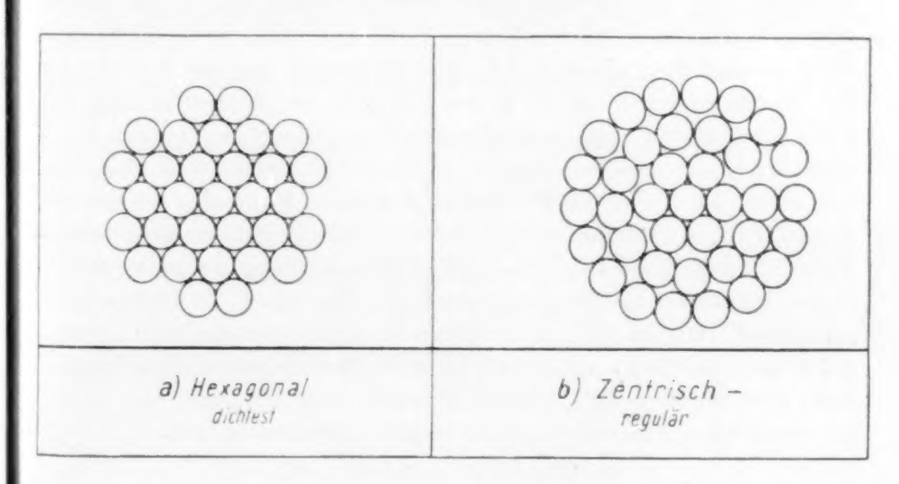


Abb. 7. Kreisanordnungen.

Kreisringe mit Kreisen angefüllt werden. Denken wir uns jetzt einen Ausschnitt aus dieser Packung in großer Entfernung vom Zentrum, so wird der Unterschied von einer regulären Packung um so geringer sein, je entfernter vom Zentrum der Ausschnitt liegt. In den Raum übertragen, scheint eine solche, in der Nähe des Zentrums vielleicht als zentrisch-regulär zu bezeichnende Packung ein wirklichkeitsnäheres Flüssigkeitsmodell zu sein als die hexagonal-dichteste Kugelpackung, da sie eine gewisse Lückenhaftigkeit gegenüber jener zeigt.

Das Wesentliche der nun anzustellenden Berechnungen ist kurz so zu skizzieren: die Aufweitung, die beim Mischen auftritt, wird wieder als gegeben hingenommen und lediglich als gegenseitige Sperrigkeit verschiedener Molekülsorten umschrieben. Damit wird die Volumenvermehrung an die als Kugeln idealisierten Moleküle heran verlegt. An einer geordneten Packung mit nicht ganz vollkommener Durchmischung beider Molekülarten wird die Konzentrationsabhängigkeit der Aufweitung, vor allem auch die Lage ihres Maximums abgeleitet. Betrachtet wird speziell nicht der Absolutbetrag der Aufweitung, sondern die auf den additiven Mittelwert bezogene, als ΔV_b bezeichnete Größe

$$\frac{V_{M\,12\,\text{exp.}} - V_{M\,12\,\text{add.}}}{V_{M\,12\,\text{add.}}}.$$

Das Prinzip kann an einem eindimensionalen Beispiel verdeutlicht werden.

Die gegenseitige Sperrigkeit der verschiedenartigen Moleküle soll so verstanden werden, daß, wenn zwei Moleküle mit den Radien r_1 und r_2 benachbart sind, zwischen ihnen eine Distanz d eingehalten wird, so daß dem einen von beiden Molekülen bei der Berechnung der Platzbeanspruchung ein in der Richtung der Zentralen scheinbar um d vergrößerter Radius zuzuschreiben ist. Wenn zwei gleiche Moleküle benachbart sind, so sollen sie sich unmittelbar berühren. Auf diese Art kann also einem von gleichen und anderen Molekülen umgebenen (kugelförmigen) Molekül in verschiedenen Richtungen ein verschiedener Radius zugeteilt werden müssen. Nach diesem Prinzip sind die Kreisreihen der Abb. 8 bei verschiedenen angeschriebenen „Molenbrüchen" gezeichnet. (Der Index 1 ist bei dieser Rechnung für den Stoff mit den größeren Molekülen vorgesehen.) Es seien die Moleküle 1 in der Minderheit; ihre Anzahl sei N_1, die der Moleküle 2 sei N_2. Dann sind die im unvermischten Zustand eingenommenen Strecken S_1 und S_2

$$S_1 = 2\, r_1 \cdot N_1; \qquad S_2 = 2\, r_2 \cdot N_2,$$
$$S_{\text{add.}} = S_1 + S_2 = 2\,(N_1 \cdot r_1 + N_2 \cdot r_2).$$

Solange die 1-Moleküle in der Minderheit sind, kann ihnen, wie Abb. 8 zeigt, der Radius $r_1 + d$ zugeschrieben werden. Also ist die von der Mischung von N_1 und N_2 „Molekülen" beanspruchte Strecke

$$S_{\text{exp.}} = 2\, N_1\, (r_1 + d) + N_2 \cdot r_2 .$$

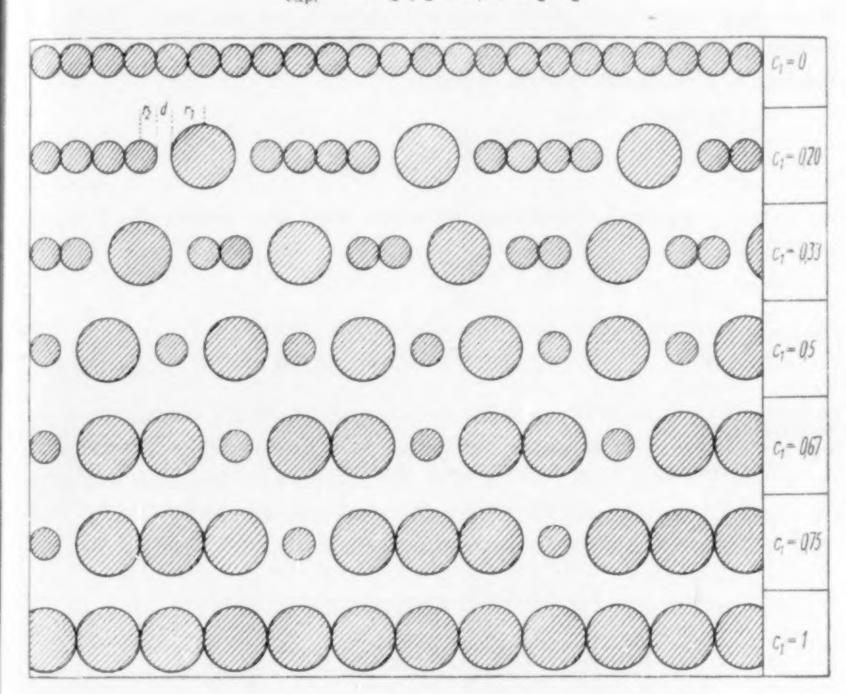


Abb. 8. Eindimensionales Aufweitungsverhalten.

Wenn wir jetzt entsprechend der Definition von ΔV_b

$$\Delta S_b = \frac{S_{\text{exp.}} - S_{\text{add.}}}{S_{\text{add.}}}$$

ausrechnen, so ergibt sich

$$\Delta S_b = \frac{N_1 d}{N_1 \cdot r_1 + N_2 \cdot r_2} = \frac{d}{r_1 + \frac{N_2}{N_1} \cdot r_2} .$$

Nun ist $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ der Molenbruch c_1, oder

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{c_2}{c_1} ,$$

somit

$$\Delta S_b = \frac{d}{r_1 + \frac{c_2}{c_1} \cdot r_2} . \tag{4}$$

Wie ein Blick auf Abb. 8 lehrt, ist diese Berechnung und damit die Formel (4) nur bis zum Molenbruch $c_1 = 0{\cdot}5$ anwendbar. Von da ab müssen nämlich bei Konzentrationserhöhung irgendwo Berührung zwischen den Kreisen mit dem größeren Radius eintreten, so daß die Rechnung dann nicht mehr so weitergeführt werden darf. Wenn die größeren Kreise im Überschuß sind, muß nunmehr den kleineren der Radius $r_2 + d$ zugeschrieben werden.

Wir erhalten dann

$$\Delta S_b = \frac{d}{\frac{c_1}{c_2} \cdot r_1 + r_2}. \tag{5}$$

Das gesamte Aufweitungsverhalten wird also durch das Formelpaar (6)

$$\left| \Delta S_b = \frac{d}{r_1 + \frac{c_2}{c_1} r_2} \qquad c_1 \leqq 0{\cdot}5 \right| \\ \left| \Delta S_b = \frac{d}{\frac{c_1}{c_2} r_1 + r_2} \qquad c_1 \geqq 0{\cdot}5 \right| \tag{6}$$

beschrieben.

Zur numerischen Auswertung setzen wir

$$r_1 = p \cdot r_2 \qquad d = \beta \cdot r_2$$

und erhalten

$$\left| \Delta S_b = \frac{\beta}{p + \frac{c_2}{c_1}} \qquad c_1 \leqq 0{\cdot}5 \right| \\ \left| \Delta S_b = \frac{\beta}{\frac{c_1}{c_2} p + 1} \qquad c_1 \geqq 0{\cdot}5. \right| \tag{7}$$

Wie Abb. 9 zeigt, wird die Aufweitung als Funktion der Zusammensetzung durch zwei Kurvenzweige dargestellt, die sich beim Molenbruch $c_1 = 0{\cdot}5$ schneiden, wodurch das Maximum der Aufweitung gegeben ist. Das dieses als Unstetigkeitsstelle erscheint, liegt an der Starrheit und Unvollkommenheit des Modells. — In Abb. 8 ist eine regelmäßige Vermischung gewählt worden, weil damit eine Annäherung an die vollkommene Vermischung erreicht wird, d. h. es kommen keine überflüssigen Berührungen zwischen gleichartigen „Molekülen" vor.

Unter Überschlagung des entsprechenden zweidimensionalen Problems gehen wir zur räumlichen Packung über. Bei der Behandlung einer räumlichen Kugelpackung sehen wir uns vor die Schwierigkeit gestellt, daß eine gleichmäßigste, der vollkommensten Vermischung

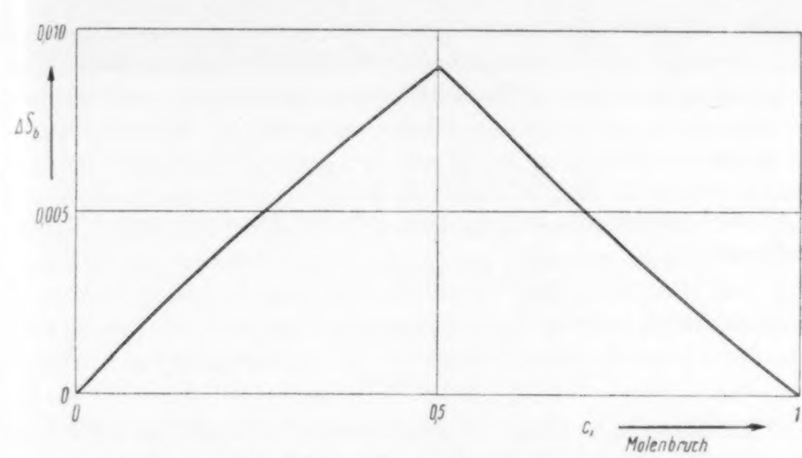


Abb. 9. Symmetrie der Aufweitung im eindimensionalen Fall
($\beta = 0{\cdot}02$, $p = 1{\cdot}2$, siehe Text).

entsprechende Packung erstens nur bei ganz bestimmten Radienverhältnissen möglich und zweitens auch dann noch sehr schwer vorstellbar und unübersichtlich ist. Wir wählen deshalb ein Modell, das bei nicht vollkommener Zerteilung oder Durchmischung noch übersichtlich bleibt und wahrscheinlich doch den Kern der Sache trifft.

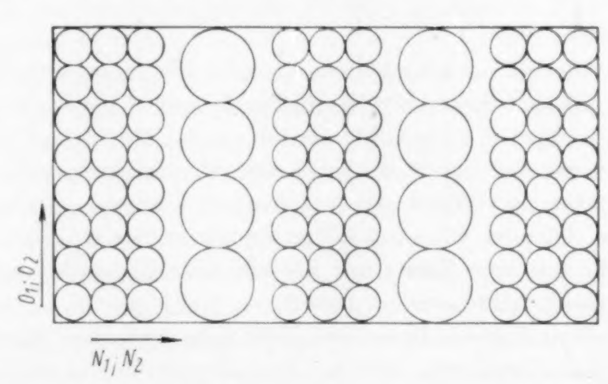


Abb. 10. Grundriß einer räumlichen Packung mit unvollständiger Vermischung.

Die lineare Packung der Abb. 8 wird zunächst zur Ebene ergänzt (siehe Abb. 10).

Dann errichten wir auf jeder in der Abb. 10 von oben nach unten verlaufenden Kette von Kugeln eine Wand oder Schicht der gleichen

Kugeln, die in der Basiskette liegen. Abb. 10 stellt also den Grundriß unserer räumlichen Packung vor. Die Anzahlen der Kugeln jeder Sorte, die in dem ganzen Quader enthalten sind, ergeben sich aus den auf jede Kantenrichtung entfallenden Anzahlen N_1, O_1, P_1 bzw. N_2, O_2, P_2 zu

$$n_1 = N_1 O_1 P_1 \qquad n_2 = N_2 O_2 P_2 .$$

Dabei können O_2 und P_2 noch eliminiert werden, da die Proportionen

$$\frac{O_1}{O_2} = \frac{r_2}{r_1} \quad \text{und} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

bestehen, infolge deren

$$n_1 = N_1 \cdot O_1 \cdot P_1,$$
$$n_2 = N_2 \cdot O_1 \cdot P_1 \cdot \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2$$

sind. Auf elementarste Weise ergeben sich für ΔV_b wieder zwei Formeln

$$\left| \Delta V_b = \frac{N_1 \cdot d}{N_1 \cdot r_1 + N_2 r_2} \qquad N_1 < N_2 \right| \qquad (8)$$
$$\left| \Delta V_b = \frac{N_2 \cdot d}{N_1 \cdot r_1 + N_2 r_2} \qquad N_1 > N_2 . \right|$$

Ein Unterschied gegenüber den linearen Problemen besteht jetzt aber darin, daß die Molenbrüche zu $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ bzw. $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ gegeben sind.

$$c_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2}; \qquad c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2}.$$

Hierbei darf d nur solange dem einen Radius hinzugefügt werden, als die Kugeln mit diesem Radius in der Kantenrichtung, in welcher die Anzahlen N_1 und N_2 gezählt werden, in der Minderheit sind. Daher kommt es, daß der Molenbruch der Unstetigkeitsstelle als des Schnittpunktes der beiden sich ergebenden Kurven — das „Maximum" — nicht mehr 0·5 ist, sondern zugunsten der Kugeln mit dem kleineren Radius verschoben ist. Bis auf diese Tatsache ergibt sich sonst das gleiche Bild wie in Abb. 9.

Die beiden letzten Berechnungen lassen bei aller Einfachheit doch das gleiche erkennen wie die experimentellen Kurven, nämlich das Maximum der Aufweitung bei oder in der Nähe von $c_1 = 0{\cdot}5$. Natürlich ist eben die Einfachheit, welche eine übersichtliche Berechnung gestattet, die Ursache für die geringe Annäherung an die experimentell beobachteten Kurven durch zwei sich schneidende fast lineare Kurven. Der Hauptzweck dieser Rechnung sollte jedoch sein, die „Spielregel" der Aufweitung deutlicher werden zu lassen, um nun-

mehr ohne spezielle Packung, d. h. unter dem der wirklichen Flüssigkeit nahekommenden Verzicht auf eine volle Ordnung, aber unter Beibehaltung der Koordination das Problem der Aufweitung molekular-statistisch zu erörtern.

Es werde angenommen, daß der Mittelpunktsabstand zweier verschiedener Molekülkugeln größer ist als die Summe der beiden Radien, die den Molekülen zukommen, wenn sie unter sich sind. Diese Abstandsvergrößerung bewirkt eine Aufweitung, die man weder der einen noch der anderen Molekülsorte wirklich zuschreiben darf. Man kann aber sagen, daß mit der Anwesenheit eines gelösten Moleküls 1 eine Aufweitung verbunden ist, die wir formal diesem Molekül zurechnen, mit der Absicht, die additive Mischungsregel mit diesem neuen, konzentrationsabhängigen Lösungsvolumen wieder gelten zu lassen.

Für jedes in der Flüssigkeit vorhandene Molekül gelte die Koordinationszahl Z, d. h. ein Molekül sei von Z Nachbarmolekülen in erster Sphäre umgeben. Wenn wir jetzt ein als gelöst betrachtetes Molekül 1 herausgreifen, so entsteht durch jedes benachbarte Lösungsmittelmolekül 2 eine Aufweitung δV_M cm³/Mol, die gewissermaßen die elementare Einheit der Aufweitung darstellt; da sie formal als Vergrößerung des Molvolumens V_1 eingesetzt werden soll, nennen wir die elementare Aufweitung δV_{M_1}. Wenn eine Molekül 1 von Z_1 Molekülen 1 und Z_2 Molekülen 2 umgeben ist, $Z_1 + Z_2 = Z$, so ist das fiktive Lösungsmolvolumen $V'_{M_1} = V_{M_1} + Z_2\,\delta V_{M_1} = V_{M_1} + (Z - Z_1)\,\delta V_{M_1}$. Offenbar muß die Aufteilung von Z in Z_1 und Z_2 mit dem Molenbruch c_1 zusammenhängen. Um diesen Zusammenhang zu finden, stellen wir uns die gesamte Flüssigkeit von dem herausgegriffenen Molekül 1 aus gemäß Abb. 7b (zentrisch reguläre Packung) in konzentrische Kugelschalen oder Sphären von der Dicke der ersten Sphäre, also einer Molekülschicht, zerlegt vor. In der n-ten Sphäre muß die Zusammensetzung dem Molenbruch entsprechen, d. h. wenn in ihr $Z_{1\,n}$ und $Z_{2\,n}$, $Z_n = Z_{1\,n} + Z_{2\,n}$ Moleküle enthalten sind, so ist es, wenn n groß ist und der Inhalt der n-ten Sphäre also schon einen endlichen Ausschnitt aus der Flüssigkeit darstellt, $Z_{1\,n}/Z_n = c_1$; das muß aber für alle Sphären gelten, also auch für die erste. Nur wird man hier die Zusammensetzung gemäß c_1 nur als zeitliches Mittel erwarten dürfen, während sie in den äußeren Sphären schon in jedem Augenblick auch als räumliches Mittel vorhanden sein wird. Da dieser Unterschied jedoch für die Raumbeanspruchung, deren Messung immer in Zeiten erfolgt, in denen sehr viele Schwankungen in der Zusammensetzung der ersten

Sphäre erfolgen, geschieht, unwesentlich ist, können wir auch schreiben $Z_1/Z = c_1$ bzw. $Z_1 = c_1 \cdot Z$.

Damit wird

$$V'_{M_1} = V_{M_1} + (Z - c_1 Z)\delta V_{M_1} = V_{M_1} + (1 - c_1) Z \delta V_{M_1}. \qquad (9)$$

Mit V'_{M_1} und dem unverändert gelassenen V_{M_2} stellen wir wieder die additive Mischungsregel auf, um das experimentelle Molvolumen zu erhalten. Es ist dann

$$V_{M\,12\,\text{exp.}} = c_1(V'_{M_1} - V_{M_2}) + V_{M_2};$$

ferner

$$V_{M\,12\,\text{add.}} = c_1(V_{M_1} - V_{M_2}) + V_{M_2}.$$

So berechnen wir ΔV:

$$\Delta V = V_{M\,12\,\text{exp.}} - V_{M\,12\,\text{add.}} = c_1(V'_{M_1} - V_{M_1})$$

$$= c_1(1 - c_1) Z \delta V_{M_1} = Z \delta V_{M_1}(c_1 - c_1^2).$$

Da Z und δV_{M_1} konstant anzusetzen sind, erhalten wir also wieder die eingangs auf ganz anderem Wege abgeleitete Formel. Wir stellen die Identität

$$4\,\Delta V_m = Z \cdot \delta V_{M_1},$$

$$\Delta V_m = \frac{Z}{4}\,\delta V_{M_1}$$

fest und erhalten jetzt eine einfache und anschauliche Deutung von ΔV_m, der maximalen, bei $c_1 = 0{\cdot}5$ zu beobachtenden Aufweitung: sie ist der vierte Teil der maximalen molaren scheinbaren Vergrößerung $Z\delta V_{M_1}$, die der gelöste Stoff erleiden kann. Für die im allgemeinen herrschende Koordinationszahl $Z = 12$ ist

$$V_m = 3\,\delta V_{M_1}.$$

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß das scheinbare Lösungsvolumen V'_{M_1} nach Gleichung (9) durch die Beziehung

$$V'_{M_1} = V_{M_1} + (1 - c_1) Z \delta V_{M_1} = V_{M_1} + c_2 Z \delta V_{M_1}$$

linear mit dem Molenbruch des Lösungsmittels verbunden ist. Das ist zu beachten, wenn man die Einflüsse der Übermolekülbildung und der Solvatation von dem nach diesen Ergebnissen ohnehin vorhandenen Sperrigkeitseffekt abtrennen will.

Die dieser Untersuchung zugrunde liegenden Meßergebnisse sind zum größten Teil bisherigen Veröffentlichungen des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Halle entnommen[6]). Wegen

[6]) Äthanol—Methanol (6°), H. HARMS, Diss. Würzburg 1938; Schwefelkohlenstoff—Dioxan (20°), Schwefelkohlenstoff—Cyclohexan (20°), Schwefelkohlenstoff—Benzol (20°), Z. physik. Chem. (B) 1943 (im Druck); Propionsäure—Hexan (15°), Cyclopentanol—Benzol (22°), H. KLAPPROTH, Diss. Halle 1940, in: Nova Acta Leopold. **9** (1940) 305; Tetrachlorkohlenstoff—Cyclohexan (22°), Dioxan—Cyclo-

experimenteller Einzelheiten kann deshalb auf die in der Fußnote angeführten Arbeiten verwiesen werden.

Die Dichtemessungen zur Ermittlung der Raumbeanspruchung in den Mischungsreihen Hexadecan—Heptan, Schwefelkohlenstoff—Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff—Heptan[7]) wurden von Frl. W. QUINQUE ausgeführt. Die Ergebnisse dieser bei 22·00 ± 0·01° C pyknometrisch ausgeführten Bestimmungen sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Hexadecan—Heptan.

c_1	ϱ	ΔV (cm³)
0·00000	0·74463	+0·000
0·08814	0·74981	+0·007
0·19872	0·75504	+0·025
0·29775	0·75896	+0·030
0·39179	0·76204	+0·033
0·59272	0·76737	+0·031
0·69174	0·76949	+0·030
0·89784	0·77319	+0·003
1·00000	0·77470	+0·000

Tabelle 2. Schwefelkohlenstoff—Tetrachlorkohlenstoff.

c_1	ϱ	ΔV (cm³)
0·00000	1·5893	+0·000
0·14741	1·55532	+0·114
0·29572	1·51655	+0·252
0·44878	1·47304	+0·299
0·49899	1·45741	+0·312
0·60038	1·42498	+0·269
0·79234	1·35312	+0·224
0·89815	1·30820	+0·130
1·00000	1·26029	+0·000

Tabelle 3. Tetrachlorkohlenstoff—Heptan.

c_1	ϱ	ΔV (cm³)
0·00000	0·70099	+0·000
0·13043	0·78212	+0·113
0·24967	0·86321	+0·172
0·56353	1·11319	+0·228
0·64710	1·19080	+0·213
0·85398	1·40894	+0·094
1·00000	1·5893	+0·000

Die Meßfehler betragen etwa 3 Einheiten in der fünften Dezimalen der Dichte. Das entspricht bei einer Dichte von etwa 0·7 einem Fehler im Molvolumen von 0·05‰. Da die ΔV-Werte 1 bis 6‰ der Molvolumina betragen, ergeben sich Fehlergrenzen von 1 bis 5% im ΔV. In den Abb. 2 bis 4 kommen keine Abweichungen der Meßpunkte von den theoretischen Kurven vor, die größer als diese Fehler sind.

hexan (22°), Hexan—Benzol (22°), R. GRAFE, Diss. Halle 1942, in: Nova Acta Leopold. **12** (1942) 141.

[7]) Von R. GRAFE, loc. cit., wurde bereits das System Tetrachlorkohlenstoff—Hexan gemessen, das eine unsymmetrische Aufweitung erkennen zu lassen scheint; es dürfte sich um einen Meßfehler handeln, da die betreffende Kurvenhälfte nur durch einen Meßpunkt belegt ist.

Halle a. d. S., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen.

Von

H. Harms.

(Mit 21 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 43.)

Die beim Mischen von Flüssigkeiten auftretenden Volumendilatationen bzw. -kontraktionen werden an Hand von Dichtemessungen an ausgewählten Flüssigkeitsgemischen (aliphatischen Alkoholen in verschiedenen Lösungsmitteln) quantitativ molekulartheoretisch behandelt. Dabei bildet die Assoziation der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholmoleküle, die im Sinne von Kossel durch „wiederholbare" Schritte in Form einer dem Massenwirkungsgesetz gehorchenden Kettenassoziation erfolgt, die Grundlage. An Hand der für jedes Mischungsverhältnis bekannten Prozentzahlen der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholeinermoleküle können mit Hilfe einfacher Annahmen über den Volumenschwund bei der Übermolekülbildung die molaren konzentrationsabhängigen Volumendilatationen theoretisch berechnet werden, die durch die Entassoziation der Alkoholübermoleküle bedingt sind. Es gelingt für Flüssigkeitsgemische, deren Mischungspartner erhebliche Wechselwirkungen untereinander zeigen (Solvatation), die konzentrationsabhängigen wahren Molvolumina beider Mischungspartner anzugeben.

Die exakte Behandlung der mechanischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen, insbesondere von sogenannten nichtidealen Flüssigkeitsgemischen, erfordert die Berücksichtigung der beim Mischen von Flüssigkeiten auftretenden Volumendilatationen und -kontraktionen. Es ist eine erste und unerläßliche Aufgabe der molekulartheoretischen Behandlung von Flüssigkeitsgemischen und ihren Eigenschaften, die Raumbeanspruchung der Flüssigkeitsgemische aus den Eigenschaften der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle abzuleiten. Das Fehlen einer, etwa der kinetischen Gastheorie oder der Kristalltheorie entsprechenden, weit entwickelten allgemeineren Theorie des flüssigen Zustandes ist im wesentlichen durch das bisherige Unvermögen bedingt, die Raumbeanspruchung der Flüssigkeiten und damit auch die räumliche Anordnung der molekularen Bausteine exakt zu beschreiben.

Im folgenden wird an Hand von Dichtemessungen an ausgewählten Flüssigkeitsgemischen (aliphatischen Alkoholen in verschiedenen Lösungsmitteln) der Versuch unternommen, die beim Mischen auftretenden Volumendilatationen und -kontraktionen einer ersten quantitativen molekulartheoretischen Behandlung zugänglich zu machen.

Die beim Mischen von Flüssigkeiten auftretenden Volumendilatationen bzw. -kontraktionen sind gegeben 1. durch geometrisch bedingte Packungseffekte und 2. durch Änderungen der Zahl und Art der die Flüssigkeit aufbauenden molekularen Teilchen infolge von Dissoziations-, Assoziations- und Solvatationserscheinungen. Die durch Packungseffekte bedingten Volumenänderungen können unter nicht vorzeitig spezialisierten und vereinfachten Annahmen (Kugelsymmetrie der räumlichen Wirkungssphären) berechnet werden[1]); sie gehen gegen Null, wenn der Radienquotient der Wirkungssphären der zur Mischung gelangenden Moleküle nahe bei 1 liegt. Für die obengenannten Flüssigkeitsgemische ist diese Voraussetzung in erster Näherung soweit gegeben, daß die dort auftretenden Volumenänderungen beim Mischen, da auch Dissoziationserscheinungen keine wesentliche Rolle spielen, überwiegend durch Assoziations- und Solvatationserscheinungen zu erklären sind.

Die Mischungen von assoziierenden und nichtassoziierenden Flüssigkeiten zeigen im allgemeinen in ihren Eigenschaften E_{AB} Abweichungen von den Eigenschaften, welche sich nach der einfachen Mischungsregel

$$E_{AB} = c_A E_A + c_B E_B \tag{1}$$

aus den Eigenschaften E_A und E_B der Mischungspartner ergeben. Dagegen ist oft eine entsprechende Mischungsregel erfüllt, wenn man die Zusammensetzung des assoziierenden Stoffes aus Übermolekülen verschiedener Zähligkeit und Art berücksichtigt[2]). Eine scheinbare Zweistoffmischung erscheint dann als Vielstoffmischung, deren Mischungsregel lautet:

$$E_{AB} = (c_{A_1} E_{A_1} + c_{A_2} E_{A_2} + \cdots) + c_B E_B, \tag{2}$$

worin $c_{A_1}, c_{A_2} \ldots$ und $E_{A_1}, E_{A_2} \ldots$ usw. die Molenbrüche bzw. Eigenschaften der Übermolekülkomponenten der Zähligkeiten 1, 2 ... darstellen. Auf diese Weise lassen sich, auf Grund systematischer Untersuchungen, bis heute einige Eigenschaften der aliphatischen Alkohole in unpolaren Lösungsmitteln darstellen. Die Messung der Orientierungspolarisation[3]),

[1]) H. Harms und R. Grafe-Klapproth, Nova Acta Leopold. **1943** (im Druck befindlich). [2]) K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287. [3]) Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935. K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, II B, Leipzig 1935. H. Harms, Diss. Würzburg 1937. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. H. Dunken, F. Judenberg und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 43.

der Mischungswärme[4]) und der Raumbeanspruchung[5]) ergaben qualitative Ergebnisse über Zahl, Form und Bindefestigkeit der zu Übermolekülen assoziierten Alkoholmoleküle, die in der Folge[6]) in Verbindung mit Molekulargewichtsbestimmungen[7]) und Absorptionsmessungen im Ultraroten (Absorptionsmessungen an der „scharfen" *OH*-Bande)[8]) teilweise quantitativ ausgewertet werden konnten[6]). Danach gilt für die Assoziation der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholmoleküle in unpolaren Lösungsmitteln das Massenwirkungsgesetz fast über den gesamten Konzentrationsbereich. Abweichungen treten erst für höhere Alkoholkonzentrationen ($n_A > 10$ Mol Alkohol/Liter) auf.

Die Assoziation erfolgt im Sinne von KOSSEL durch „wiederholbare" Schritte in Form einer Kettenassoziation. Die Gleichgewichtskonstanten

$$K_{(x-1,x)} = \frac{n_1 \cdot n_{(x-1)}}{n_x} \tag{3a}$$

zwischen Alkoholeinermolekülen und $(x-1)$-zähligen Übermolekülen sind in ein und demselben Lösungsmittel bei gleichbleibender Temperatur konstant und gegeben zu

$$K_{(x-1,x)} = \frac{\alpha_1 n_A}{1-\sqrt{\alpha_1}}; \tag{3b}$$

dabei bedeuten: n_x bzw. $n_{(x-1)}$ die Normalität an x-zähligen bzw. $(x-1)$-zähligen Übermolekülen in Mol dieser Übermoleküle pro Liter, n_A die Einwaagekonzentration (Grammenge Alkohol im Liter durch „Formelmolekulargewicht") und $\alpha_1 = n_1/n_A$ den Bruchteil der in der Lösung tatsächlich vorhandenen Einermoleküle. Der Bruchteil (α_x) der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholeinermoleküle ist gegeben zu:

$$\alpha_x = x \cdot \alpha_1 (1-\sqrt{\alpha_1})^{x-1}. \tag{4}$$

In Auswertung der Gleichungen (3) und (4) gibt die Tabelle 1 an einem Beispiel (Flüssigkeitsgemisch Äthanol—Cyclohexan bei 6° C $K_{(x-1,x)} = 0{\cdot}04$) zu jeder Alkoholeinwaagekonzentration (n_A) die Prozentzahlen der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkohol

[4]) Siehe hierzu die Dissertationen von H. PAHLKE (Kiel 1935), H. FRAHM (Würzburg 1937) und K. MERKEL (Halle 1940). K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit. K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287. [5]) H. HARMS, Diss. Würzburg 1937. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit. H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 82. [6]) K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, loc. cit. [7]) H. DUNKEN, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 201. [8]) H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 229.

einermoleküle an. Die Abb. 1 gibt den in der Tabelle 1 zum Ausdruck kommenden Sachverhalt graphisch wieder, wobei die Verschiebung der prozentualen Verteilung der Übermoleküle zugunsten der höherzähligen Übermoleküle mit wachsender Alkoholkonzentration unmittelbar deutlich wird (vgl. z. B. in Abb. 1 die Kurve 1 mit der Kurve 15).

Ist somit die Übermolekülbildung der Alkohole in unpolaren Lösungsmitteln einer quantitativen Behandlung zugänglich, so folgt

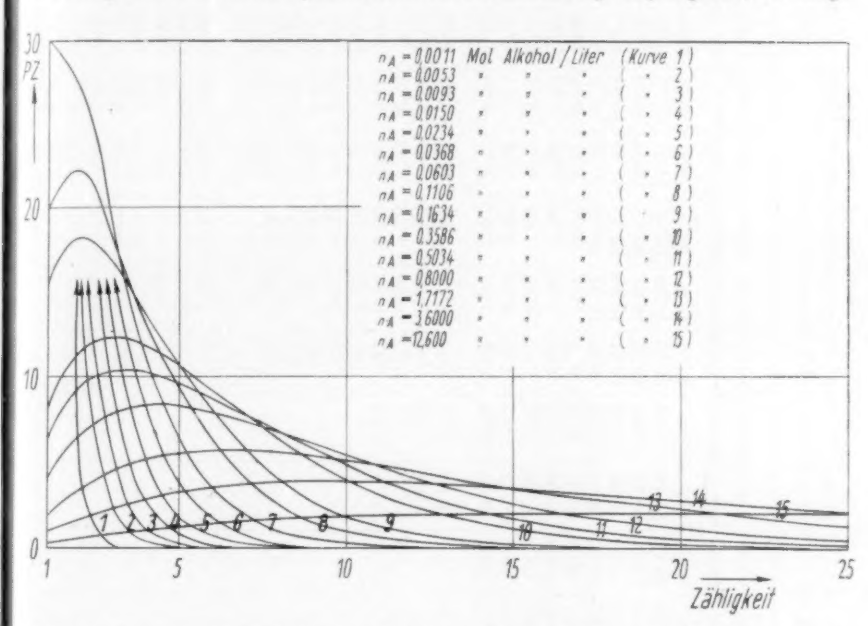


Abb. 1. Prozentzahl (PZ) der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholeinermoleküle in Alkohol—Cyclohexan-Mischungen bei 6° C in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration (n_A).

aus den Messungen der Mischungswärmen, daß in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen die Solvatation der Alkoholmoleküle in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Hexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan am geringsten in dem Lösungsmittel Cyclohexan ist. Genaueste Dichtemessungen (Messungen der Dichte nach einem Differentialauftriebsverfahren)[9]) bestätigen dieses

[9]) H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 82. „Die Dichte flüssiger und fester Stoffe", Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 4, S. 68, Braunschweig 1941.

Tabelle 1. Prozentzahlen der zu x-zähligen Übermolekülen assoziierten Alkoholeinermoleküle in Alkohol—Cyclohexan-Mischungen bei 6° C.

x \ n_A	0·0004	0·0011	0·0023	0·0053	0·0093	0·0159	0·0234	0·0368	0·0603	0·1106	0·1634	0·2735	0·3586	0·5034	0·8000	1·7142	3 600	7·43	12·60
1	98·0	95·0	90·0	80·0	70·0	60·0	50·0	40·0	30·0	20·0	15·0	10·0	8·0	6·0	4·00	2·0	1·0	0·5	0·3
2	1·96	4·48	9·25	16·88	22·86	27·04	29·28	29·40	27·14	22·12	18·38	13·68	11·47	9·06	6·40	3·43	1·80	0·93	0·57
3	0·03	0·18	0·71	2·67	5·60	9·14	12·86	16·21	18·41	18·33	16·89	14·03	12·34	10·26	7·68	4·42	2·43	1·30	0·89
4			0·04	0·37	1·22	2·74	5·02	7·94	11·10	13·51	13·80	12·79	11·80	10·33	8·19	5·06	2·92	1·60	1·01
5				0·05	0·25	0·77	1·84	3·65	6·28	9·34	10·57	10·93	10·58	9·75	8·19	5·43	3·28	1·86	1·20
6				0·01	0·05	0·21	0·65	1·61	3·41	6·19	7·77	8·97	9·11	8·84	7·86	5·60	3·54	2·08	1·36
7					0·01	0·05	0·22	0·69	1·80	4·00	5·55	7·16	7·62	7·79	7·34	5·61	3·72	2·25	1·50
8						0·01	0·07	0·29	0·93	2·52	3·89	5·59	6·24	6·72	6·71	5·50	3·83	2·39	1·62
9							0·02	0·12	0·47	1·57	2·68	4·30	5·04	5·71	6·04	5·32	3·87	2·50	1·72
10							0·01	0·05	0·24	0·96	1·83	3·27	4·01	4·80	5.37	5·07	3·87	2·58	1·81
11								0·02	0·12	0·59	1·23	2·46	3·17	3·98	4·72	4·79	3·84	2·64	1·88
12								0·01	0·06	0·35	0·82	1·83	2·48	3·28	4·12	4·48	3·77	2·68	1·94
13									0·03	0·21	0·55	1·36	1·92	2·68	3·57	4·17	3·67	2·70	1·98
14									0·01	0·13	0·36	1·00	1·49	2·18	3·08	3·86	3·56	2·70	2·02
15										0·07	0·24	0·73	1·14	1·76	2·64	3·55	3·43	2·69	2·05
16										0·04	0·15	0·53	0·87	1·42	2·25	3·25	3·29	2·66	2·06
17										0·03	0·10	0·39	0·67	1·14	1·91	2·96	3·15	2·63	2·07
18										0·02	0·07	0·28	0·51	0·91	1·62	2·69	3·00	2·59	2·07
19										0·01	0·04	0·20	0·38	0·73	1·57	2·44	2·85	2·54	2·07
20											0·03	0·15	0·29	0·58	1·15	2·21	2·70	2·48	2·06
21											0·02	0·11	0·22	0·46	0·97	1·99	2·55	2·42	2·04
22											0·01	0·08	0·16	0·36	0·81	1·79	2·41	2·36	2·02
23											0·01	0·05	0·12	0·29	0·67	1·61	2·36	2·29	2·00
24												0·04	5·09	0·23	0·57	1·41	2·13	2·22	1·97
25												0·03	0·07	0·17	0·47	1·29	1·99	2·15	1·94
26												0·02	0·05	0·14	0·39	1·15	1·87	2·08	1·91
27												0·01	0·04	0·11	0·33	1·02	1·74	2·00	1·87
28												0·01	0·03	0·08	0·27	0·91	1·63	1·93	1·84
29												0·01	0·02	0·07	0·23	0·81	1·52	1·86	1·80
30													0·02	0·05	0·19	0·72	1·41	1·76	1·76
31													0·01	0·04	0·15	0·64	1·31	1·72	1·72
32													0·01	0·03	0·13	0·57	1·22	1·65	1·67
33													0·01	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

31	0'04	0'04	0'15	0'64	1'31	1'72	1'72
32	0'01	0'03	0'13	0'57	1'22	1'65	1'67
33	0'01	0'02	0'11	0'50	1'13	1'58	1'63
34		0'02	0'09	0'44	1'05	1'51	1'59
35		0'02	0'07	0'39	0'97	1'45	1'55
36		0'01	0'06	0'35	0'90	1'38	1'50
37		0'01	0'05	0'31	0'83	1'32	1'46
38		0'01	0'04	0'27	0'77	1'26	1'42
39			0'03	0'24	0'71	1'20	1'38
40			0'03	0'21	0'66	1'14	1'33
41			0'02	0'18	0'61	1'09	1'29
42			0'02	0'16	0'56	1'04	1'25
43			0'01	0'14	0'51	0·99	1'21
44			0'01	0'13	0'47	0'94	1'15
45				0'11	0'43	0'89	1'13
46				0'10	0'40	0'85	1'09
47				0'08	0'37	0'80	1'06
48				0'07	0'34	0'76	1'02
49				0'07	0'31	0'73	0'98
50				0'06	0'29	0'69	0'97
51				0'05	0'26	0'65	0'92
52				0'04	0'24	0'62	0'88
53				0'04	0'22	0'58	0'85
54				0'03	0'20	0'55	0'82
55				0'03	0'19	0'52	0'79
56				0'03	0'17	0'50	0'76
57				0'02	0'16	0'47	0'73
58				0'02	0'14	0'44	0'70
59				0'02	0'13	0'42	0'68
60				0'02	0'12	0'40	0'65
61				0'01	0'11	0'38	0'62
62				0'01	0'10	0'35	0'60
63					0'09	0'33	0'58
64					0'08	0'32	0'55
65					0'08	0'30	0'53
66					0'07	0'28	0'51
67					0'06	0'26	0'49
68					0'06	0'24	0'47
69					0'05	0'22	0'45
70					0'05	0'21	0'43

Ergebnis noch einmal. Es darf bei einer ersten quantitativen Behandlung der beim Mischen von Alkohol mit Cyclohexan auftretenden, mit großer Genauigkeit bestimmbaren Volumendilatationen also in erster Näherung mit einer konstanten Dichte des Lösungsmittels gerechnet werden. Alle konzentrationsabhängigen Volumendilatationen sind dann mit den vom Mischungsverhältnis abhängigen Änderungen des Assoziationszustandes des Alkohols in Verbindung zu bringen. Hierüber gibt uns aber — wenn die Vorstellungen, die zu der Tabelle 1 führen, richtig sind — die Tabelle 1 bereits quantitativen Aufschluß. Es sollte dann also mit Hilfe einfacher Annahmen über den Volumenschwund bei der Übermolekülbildung möglich sein, die experimentell bestimmten Volumendilatationen auch theoretisch zu erhalten.

Bezeichnet man mit ΔV_x die „molare Volumendilatation", d. h. diejenige Dilatation, welche eintritt, wenn 1 g-Mol (nach Formelgewicht) des unverdünnten Alkohols vollständig in x-zählige Übermoleküle übergeführt wird, und macht man für ΔV_x den einfachen Ansatz[10])

$$\Delta V_x = \frac{1}{x}\left(\frac{3}{2}\,\Delta V_1\right) \qquad \text{für } x \geq 2 \tag{5}$$

mit $\Delta V_1 = 8$ cm³, so erhält man, was weiter unten noch gezeigt wird, über den bisher kontrollierten bzw. meßtechnisch zugänglichen Bereich von $n_A = 0{\cdot}1$ Mol/Liter bis $n_A = 10$ Mol/Liter eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den experimentell und den theoretisch gewonnenen Werten. Die Größe ΔV_1, also die molare Volumendilatation, welche mit dem Zerfall von 1 g-Mol (nach Formelgewicht) Äthanol in N_L Einermoleküle verbunden ist, konnte dabei aus bereits erwähnten Präzisionsdichtemessungen an hochverdünnten Alkohol—Cyclohexan-Mischungen zu etwa 8 cm³ extrapoliert werden. Es wird Aufgabe einer weiteren molekulartheoretischen Behandlung sein, die hierdurch aufgezeichneten Gesetzmäßigkeiten in den Volumendilatationen ΔV_x des Alkohols beim Zerfall in x-zählige Übermoleküle, die nach (5) durch die Zahlenfolge 8; 6; 4; 3; 2·4; 2 cm³ usw. charakterisiert sind, im einzelnen zu diskutieren. Hier sei zunächst die erzielte Übereinstimmung in Form von Tabellen und graphischen Abbildungen näher belegt.

---

[10]) Wie weit der Ansatz (5) auch noch reine Packungseffekte einschließt, wird auf Grund einer gleichzeitig in dieser Zeitschrift erscheinenden Untersuchung von H. Dunken später zu prüfen sein.

Die Tabelle 2 gibt gemäß dem Ansatz (3) und den in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen für die prozentuale Verteilung der Einermoleküle auf die verschiedenen Übermoleküle ein Beispiel zur theoretischen Berechnung der auf 1 Mol Alkohol bezogenen Volumendilatationen bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen (n_A). Die in der untersten Reihe angegebenen molaren Volumendilatationen werden durch

Tabelle 2.

Annahmen: $\Delta V_x = \frac{1}{x}\left(\frac{3}{2}\Delta V_1\right)$ für $x \geq 2$. $\Delta V_1 = 8\ cm^3$.

$n_A = 0·1106$	$n_A = 0·3586$	$n_A = 1·7172$	$n_A = 3·6$		$n_A = 7·4$		$n_A = 12·60$	
1·600	0·640	0·160	0·080	11	0·040	6	0·024	4
1·332	689	206	108	10	56	6	034	4
733	493	176	97	8	52	5	36	4
406	354	152	88	7	48	5	30	4
224	253	131	79	7	44	5	29	4
124	182	112	71	6	42	5	28	4
68	131	96	64	6	38	4	25	4
38	94	83	58	5	36	4	24	2
20	67	71	52	5	34	4	23	2
12	48	61	47	4	31	4	22	2
6	35	53	42	4	29	4	20	2
4	25	44	37	4	26	2	19	2
2	18	38	34	4	25	2	18	2
1	13	34	30	2	23	2	17	2
1	10	29	28	2	22	2	17	2
	6	24	25	2	20	2	16	2
	5	20	23	2	19	2	14	1
	4	18	20	2	17	2	14	1
	2	16	18	1	16	1	13	1
	2	13	17	1	14	1	12	1
	1	12	14	1	14	1	12	1
	1	10	13	1	13	1	11	1
	1	8	12	1	12	1	11	1
	1	7		1	11	1	10	1
		6		1	11	1	10	1
		5		1	10	1	8	1
		5		1	10	1	8	1
		4			8	1	8	1
		4			7	1	7	1
		2			7	1	7	1
		2			7	1	7	1
		2				1	6	1
		2				1	6	1
		1					6	1
		1					5	1
		1					5	1
		1					5	1
		1					5	1
		1						1
		1						1
4·57 cm^3	3·07 cm^3	1·61 cm^3	1·16 cm^3		0·82 cm^3		0·64 cm^3	

Summierung der nach Tabelle 1 berechneten Anteile aller ΔV_x-Werte erhalten. Aus den Tabellen 3 und 4 ist die erzielte Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gefundenen Volumendilatationen zu ersehen, und zwar gibt die Tabelle 3 den Vergleich der auf 1 Mol Alkohol bezogenen Volumendilatation, die Tabelle 4 den Vergleich der auf 1 Mol Mischung bezogenen Volumendilatation.

Tabelle 3.
Volumendilatation von Alkohol—Cyclohexan-Mischungen bei 6° C.

Konzentrationen in Mol/Liter	Experimentell gefundene, auf 1 Mol Alkohol bezogene Volumendilatation	Theoretisch berechnete, auf 1 Mol Alkohol bezogene Volumendilatation
0·11	4·6	4·5
0·36	2·9	3·1
1·72	1·7	1·6
3·6	1·2	1·2
7·4	0·8	0·8

Tabelle 4.

Konzentrationen		Nach der primitiven Mischungsregel (1 a) berechnete Molvolumina	Theoretisch berechnete (auf 1 Mol Mischung bezogene) Molvolumina	Experimentell gefundene (auf 1 Mol Mischung bezogene) Molvolumina
n_A Mol/Liter	c_A Molenbruch			
0·1106	0·0117	105·70	105·74	105·74
0·3586	0·0375	104·44	104·55	104·55
1·7172	0·1689	98·03	98·30	98·33
3·600	0·3267	90·32	90·71	90·74
7·43	0·5822	77·85	78·34	78·35

In Tabelle 4 sind in der dritten Spalte noch die Molvolumina angegeben, wie sie sich in Anwendung von (1) nach der primitiven Mischungsregel

$$V_{M_{AB}} = c_A V_{M_A} + c_B V_{M_B} \tag{1 a}$$

ergeben. Sind die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung hier recht groß (bis zu 0·5 cm³), so betragen die größten Abweichungen der unter Berücksichtigung der Übermolekülbildung berechneten von den experimentell ermittelten Molvolumina (bezogen auf 1 Mol Mischung) bis zu mittleren Konzentrationen nur 0·01 bis 0·03 cm³. Die Abb. 2 veranschaulicht schließlich die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Volumendilatationen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die experimentell ermittelten Werte liegen auf der gezeichneten Kurve. Die theoretisch berechneten sind durch

eingekreiste Punkte gekennzeichnet. Über einen Meßbereich von $n_A \sim 0{\cdot}1$ Mol/Liter bis $n_A \sim 10$ Mol/Liter (siehe den Pfeil in der Abb. 2), also einen Konzentrationsbereich, der mehrere Zehnerpotenzen einschließt, treten nur geringfügige Abweichungen auf. Es ist dies ein weiterer Hinweis dafür, daß in Alkohol—Kohlenwasserstoff-Mischungen das Massenwirkungsgesetz für die Übermolekülbildung Gültigkeit hat und daß dieses somit die eigentliche Grundlage für eine quantitative Behandlung solcher Flüssigkeitsgemische darstellt.

Auf gleicher Grundlage, wie das bisher am System Äthylalkohol—Cyclohexan gezeigt wurde, lassen sich alle Flüssigkeitsgemische behandeln, in denen die Übermolekülbildung des einen Mischungspartners im wiederholbaren Schritt dem Massenwirkungsgesetz gehorcht und die Gleichheit der Konstanten $K_{(x-1,x)}$ gegeben ist. Diese Voraussetzungen sind nach zur Zeit vorliegenden Untersuchungen ganz allgemein bei den aliphatischen Alkoholen (untersucht wurden Methanol, Äthanol, *i*-Propanol, *n*-Butanol, *n*-Hexanol) in unpolaren Lösungsmitteln erfüllt.

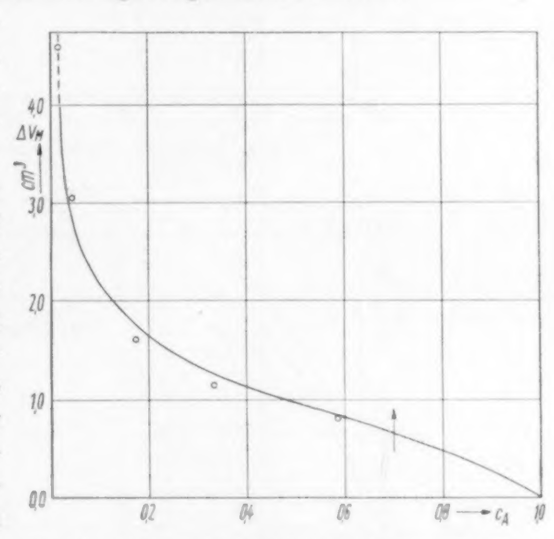


Abb. 2. Die auf 1 Mol Alkohol bezogene Volumendilatation (ΔV_M) von Äthylalkohol—Cyclohexan-Mischungen bei 6° C.
—— experimentelle Werte,
∘ ∘ ∘ ∘ berechnete Werte.

Da die Konstanten $K_{(x-1),x}$ der Alkohole (d. h. ihre Assoziationszustände) in dem Lösungsmittel Cyclohexan von fast gleichbleibender Größe sind (Methanol—Cyclohexan 6° C: 0·03, Äthanol—Cyclohexan 6° C: 0·04, *n*-Butanol—Cyclohexan 6° C: 0·035, *n*-Hexanol—Cyclohexan 6° C: 0·065, *i*-Propanol—Cyclohexan 6° C: 0·035)[11]) und Solvatationserscheinungen keine wesentliche Rolle spielen, sollten die

[11]) Die entsprechenden Konstanten in den Lösungsmitteln Benzol und Dioxan unterscheiden sich dagegen sehr: $K_{(x-1,x)}$ (Benzol) = 0·15, $K_{(x-1,x)}$ (Dioxan) = 4·5.

Abb. 3 bis 8[12]). Volumenänderungen beim

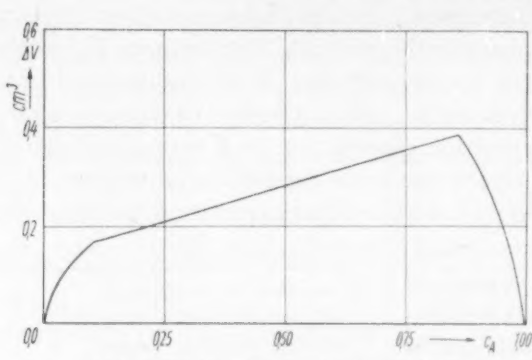


Abb. 3. Methanol—Cyclohexan (6° C).

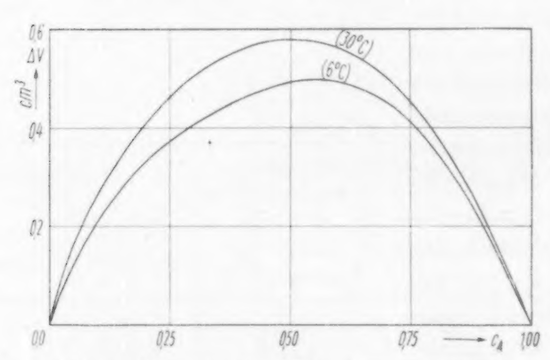


Abb. 4. Äthanol—Cyclohexan (6° und 30° C).

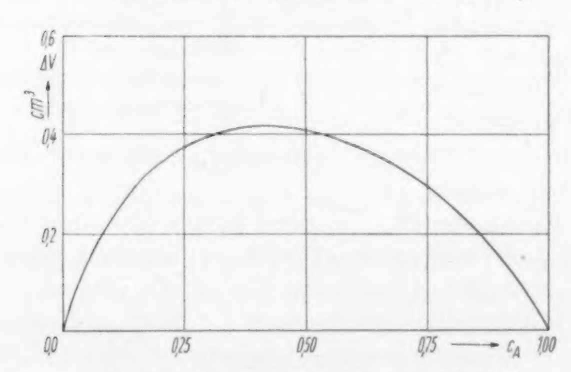


Abb. 5. *n*-Propanol—Cyclohexan (22° C).

[12]) Die Ergebnisse der einzelnen Dichtemessungen sind am Schluß der Arbeit in Form von Tabellen angegeben. Genauigkeit der Dichtemessungen 0'015‰.

Mischen von Alkoholen mit Cyclohexan.

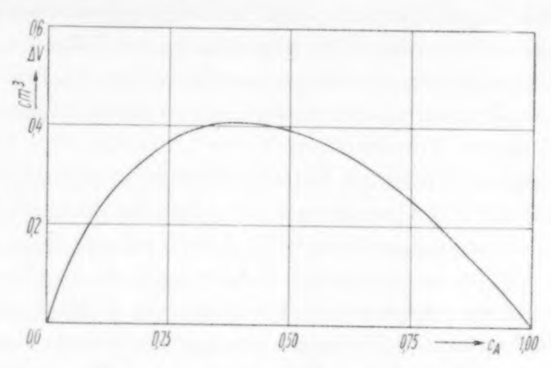


Abb. 6. *n*-Butanol—Cyclohexan (22° C).

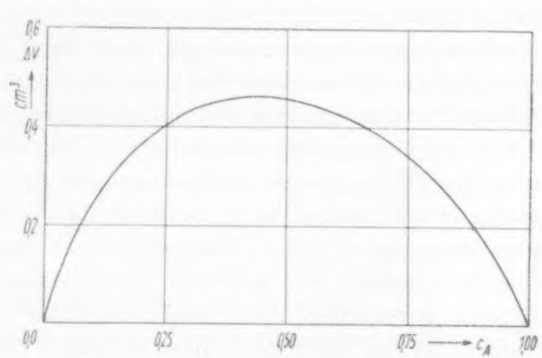


Abb. 7. *n*-Oktanol—Cyclohexan (22° C).



Abb. 8. *β*-Äthylhexanol—Cyclohexan (22° C).

Volumendilatationen der obengenannten Alkohol—Cyclohexan-Mischungen — die Richtigkeit des bisherigen Vorgehens vorausgesetzt — alle fast die gleichen konzentrationsabhängigen Volumendilatationen zeigen. Diese Folgerung ist einer experimentellen Nachprüfung leicht zugänglich. In den Abb. 3 bis 8 sind die von uns gemessenen konzentrationsabhängigen Volumendilatationen, wie sie sich aus genauen Dichtemessungen an reinsten Flüssigkeitsgemischen ergaben, von folgenden Alkoholen in Cyclohexan aufgetragen: Methanol, Äthanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *n*-Oktanol, *β*-Äthylhexanol. Man erkennt sofort die aus der Theorie gezogene Folgerung, daß die konzentrationsabhängigen Volumendilatationen tatsächlich fast unabhängig von der Länge des Kohlenwasserstoffrestes des zur Mischung gelangten Alkohols sind. Das wird noch deutlicher, wenn zum Vergleich das unterschiedliche Verhalten der Volumenänderungen der homologen Alkohole in Benzollösungen (siehe Abb. 9 bis 15) betrachtet wird.

Zeigen die bisherigen Untersuchungen, daß die beim Mischen von Alkohol mit Cyclohexan auftretenden Volumendilatationen durch die Entassoziation der Alkoholübermoleküle in Lösung bedingt sind und daß der Zusammenhang, der zwischen der Übermolekülbildung bzw. dem Zerfall der Übermoleküle und den Volumendilatationen besteht, quantitativ erfaßt werden kann, so führt die Anwendung der bisherigen Betrachtungen auf andere Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Dioxan, zu der Möglichkeit, die wahren Molvolumina beider Mischungspartner anzugeben. Dies aber, nämlich die Ermittlung „wahrer" Eigenschaften, ist das Ziel jeder echten molekularphysikalischen Betrachtungsweise.

Im folgenden soll an Hand der uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Angaben der Versuch unternommen werden, den so vorgezeichneten Weg beispielhaft an einigen Flüssigkeitsgemischen zu beschreiten. Die zur Berechnung benutzten Werte für die Konstanten $K_{(x-1),x}$ wurden bereits früher angegeben[13]) und sind gegebenenfalls mit Hilfe der Reaktionsisochore unter Annahme einer für die Kettenassoziation abgeschätzten Anlagerungsenergie von 6 kcal auf andere Temperaturen umgerechnet worden. Da es sich bei diesen Rechnungen um einen ersten Anfang handelt, kann nicht erwartet werden, daß in der Auswertung bereits die größte Genauigkeit erreicht wird. Es ist durchaus möglich, daß die in den Tabellen angegebenen Zahlen für

[13]) K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, loc. cit.

die wahren Molvolumina der Alkohole in ihrer absoluten Größe noch um etwa 1 cm^3 größer sind, weil angenommen wurde, daß der Äthylalkohol in Cyclohexanlösungen nicht solvatisiert sei. Wahrscheinlich erfährt aber auch das Cyclohexan eine Volumenkontraktion, die wir aber in erster Näherung für unsere Betrachtungen vernachlässigen konnten.

Die Ergebnisse der Rechnungen an den Flüssigkeitsgemischen Äthanol—Benzol und Äthanol—Dioxan sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt. Mit Hilfe der Konstanten $K_{(x-1),x}$ [$K_{(x-1),x} = 0{\cdot}15$ für das System Alkohol—Benzol bei 6° C, $K_{(x-1),x} = 8{\cdot}7$ für das System Alkohol-Dioxan bei 30° C] konnten die konzentrationsabhängigen Volumendilatationen theoretisch berechnet werden, die infolge der beim Mischen einsetzenden Entassoziation des Alkohols zu erwarten sind. Der Vergleich der theoretisch berechneten Volumendilatationen mit den gemessenen Volumendilatationen bzw. Kontraktionen ergab dann die durch die Solvatation Alkohol—Lösungsmittel bedingten Volumenkontraktionen in Kubikzentimetern. In den Tabellen 5 und 6 sind alle bei der Mischung interessierenden Volumendilatationen und Kontraktionen angegeben. Dabei bedeuten:

$\Delta V_{MM}^{exp.}$ die experimentell ermittelten Abweichungen der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der primitiven Mischungsregel

$$V_{M_{AB}} = c_A V_{M_A} + c_B V_{M_B}, \tag{1a}$$

bezogen auf 1 Mol der Mischung.

ΔV_{MM}^{E} die theoretisch berechneten Abweichungen (Volumendilatationen) der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der Mischungsregel (1a) infolge der konzentrationsabhängigen Entassoziation des Alkohols, bezogen auf 1 Mol der Mischung.

ΔV_{MM}^{S} die Abweichungen (Volumenkontraktionen) der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der Mischungsregel (1a) infolge der Solvatation des Lösungsmittels, bezogen auf 1 Mol der Mischung.

$\Delta V_{MA}^{exp.}$ die experimentell ermittelten Abweichungen der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der Mischungsregel (1a), bezogen auf jeweils 1 Mol Alkohol.

ΔV_{MA}^{E} die theoretisch berechneten Abweichungen (Volumendilatationen) der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der Mischungsregel (1a) infolge der konzentrationsabhängigen Entassoziation des Alkohols, bezogen auf jeweils 1 Mol Alkohol.

Tabelle 5. Äthanol—Benzol (6° C). $K = 0{\cdot}15$. $\Delta V_x = \frac{1}{x}\left(\frac{3}{2}\,\Delta V_1\right)$ für $x \geq 2$. $\Delta V_1 = 8\ \mathrm{cm}^3$.

Konzentrationen		Volumenänderungen beim Mischen						Wahre Raumbeanspruchung der Mischungspartner	
n_A (Mol/Liter)	c_A (Molenbruch)	$\Delta V_{MA}^{\mathrm{exp.}}$	ΔV_{MA}^{E}	ΔV_{MA}^{S}	$\Delta V_{MM}^{\mathrm{exp.}}$	ΔV_{MM}^{E}	ΔV_{MM}^{S}	Molvolumen des Äthanols in Äthanol—Benzol-Mischungen bei 6° C	Molvolumen des Benzols in Äthanol—Benzol-Mischungen bei 6° C
0·0000	0·0000	—	—	—	—	—	—	—	87·34
0·0563	0·00491	1·63	6·89	− 5·3	0·007	0·034	− 0·027	64·35	87·31$_3$
0·1378	0·01199	1·50	5·99	− 4·5	0·018	0·078	− 0·060	63·45	87·28
0·2262	0·01963	1·35	5·37	− 4·0	0·026	0·105	− 0·079	62·83	87·26
0·4146	0·03580	1·05	4·57	− 3·5	0·033	0·164	− 0·131	62·03	87·20$_5$
1·0257	0·0869	0·52	3·39	− 2·9	0·048	0·295	− 0·247	60·85	87·07
1·8877	0·1557	0·34	2·70	− 2·4	0·055	0·420	− 0·365	60·16	86·91
3·0000	0·2407	0·17	2·24	− 2·07	0·042	0·539	− 0·497	59·70	86·69
6·4395	0·4724	0·00	1·61	− 1·61	0·005	0·761	− 0·756	59·07	85·91
—	1·0000	—	—	—	—	—	—	57·46	—

Tabelle 6. Äthanol—Dioxan (30° C). $K = 8{\cdot}7$. $\Delta V_x = \frac{1}{x}\left(\frac{3}{2}\,\Delta V_1\right)$ für $x \geq 2$; $\Delta V_1 = 8\ \mathrm{cm}^3$.

Konzentrationen		Volumenänderungen beim Mischen			Wahre Raumbeanspruchung der Mischungspartner	
n_A (Mol/Liter)	c_A (Molenbruch)	$\Delta V_{MA}^{\mathrm{exp.}}$	ΔV_{MA}^{E}	ΔV_{MA}^{S}	Molvolumen des Äthanols in Äthanol—Dioxan-Mischung bei 30° C	Molvolumen des Dioxans in Äthanol—Dioxan-Mischung bei 30° C
0·000	0·0000	—	—	—	—	86·14
0·087	0·0075	—	7·96	—	66·95	86·08$_6$
0·239	0·0205	0·70	7·90	− 7·2	66·89	85·99
0·496	0·0422	0·53	7·79	− 7·2	66·78	85·82
1·15	0·0962	0·31	7·53	− 7·2	66·52	85·38
2·02	0·1659	0·15	7·24	− 7·1	66·23	84·73
3·26	0·2531	0·06	6·89	− 6·8	65·88	83·83
5·09	0·3840	0·0	6·49	− 6·5	65·48	82·10
8·00	0·5831	− 0·04	5·99	− 6·0	64·98	—
—	1·0000	—	—	—	58·99	—

ΔV^S_{MA} die Abweichungen (Volumenkontraktionen) der Volumina der Mischung in Kubikzentimetern von der Mischungsregel (1a) infolge der Solvatation des Lösungsmittels, bezogen auf jeweils 1 Mol Alkohol.

In den letzten beiden Spalten der Tabellen sind jeweils die wahren, auf 1 g-Mol Alkohol bzw. auf 1 g-Mol Benzol bezogenen Molvolumina der Mischungspartner angegeben. Die Volumenkontraktionen infolge der Solvatation Alkohol—Lösungsmittel steigen im Bereich hochverdünnter Alkoholkonzentrationen, bezogen auf 1 Mol Alkohol, von $-5\cdot3$ cm³ in Benzol auf $-7\cdot2$ cm³ in Dioxan an. Die Volumenkontraktionen bleiben in Dioxanlösungen schon bei höheren Alkoholkonzentrationen konstant, was auf die stärker entassoziierende Wirkung des Lösungsmittels Dioxan zurückzuführen ist. Trägt man die theoretisch berechneten ΔV^E_{MA}-Werte gegen die im logarithmischen Maßstab gezeichneten Molenbrüche (c_A) auf, so zeigt in dieser Darstellung — zu kleineren Alkoholkonzentrationen übergehend — die Dioxankurve am ehesten, dann die Benzolkurve und noch später die Cyclohexankurve einen der c_A-Achse nahezu parallelen Verlauf. Ein Verhalten, das bereits aus früheren Präzisionsmessungen der Dichten experimentell gefunden und diskutiert wurde[14]).

Als weiteres Beispiel sei noch die Raumbeanspruchung der Alkohole (Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Hexanol, β-Methylpentanol) in Benzollösungen quantitativ behandelt (siehe Abb. 9 bis 15 und Tabelle 7). Da aus der Literatur nur für das System Äthanol—Benzol die Konstante $K_{(x-1),x}$ bei 6° C bekannt ist, wurde diese, weil die Dichten der obengenannten Systeme von uns bei 22° C gemessen wurden, auf 22° C umgerechnet und es wurde angenommen, daß diese Konstante ($K = 0\cdot27$) für alle von uns untersuchten Alkohole in Benzol Gültigkeit hat. Ob diese Annahme in genügendem Maße zutrifft, muß noch experimentell geprüft werden. Die Berechtigung liegt zunächst nur in der bereits oben angeführten, experimentell ermittelten Konstantengleichheit der Alkohole in Cyclohexan. Die Tabelle 7 gibt den Einfluß der in den Abb. 9 bis 16 bereits qualitativ deutlich zutage tretenden Solvatation quantitativ-zahlenmäßig wieder. Die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Volumenkontraktionen infolge der Solvatation Alkohol—Lösungsmittel nehmen in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Hexanol, β-Methylpentanol

[14]) H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 82.

Abb. 9 bis 15. Volumenänderungen beim

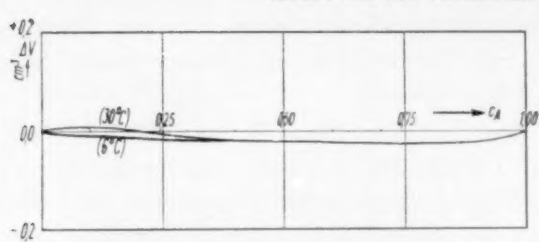


Abb. 9. Methanol—Benzol (6° und 30° C).

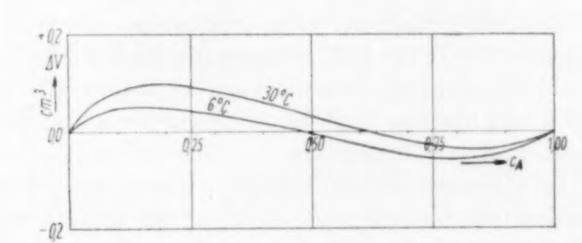


Abb. 10. Äthanol—Benzol (6° und 30° C).

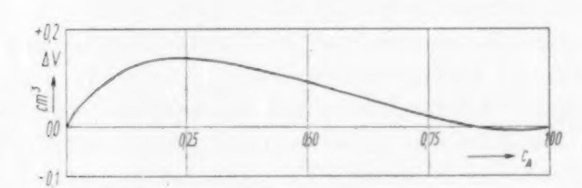


Abb. 11. *n*-Propanol—Benzol (22° C).

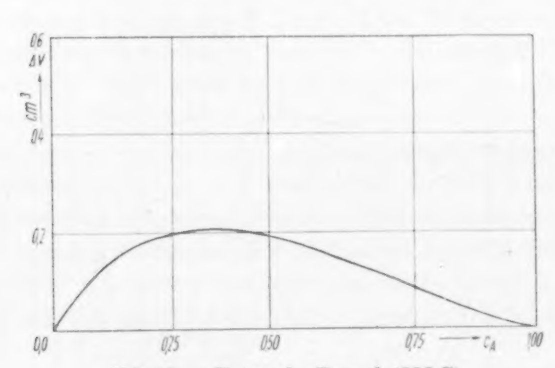


Abb. 12. *n*-Butanol—Benzol (22° C).

beim Mischen von Alkoholen mit Benzol.

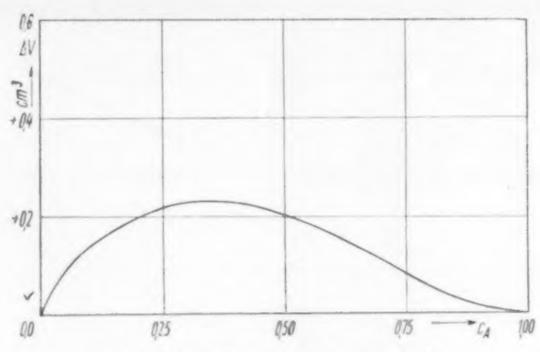


Abb. 13. *i*-Butanol – Benzol (22°).

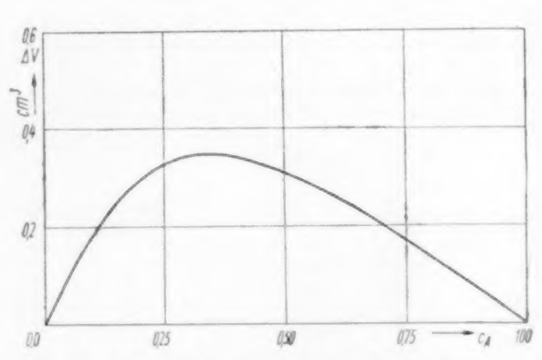


Abb. 14. *n*-Hexanol – Benzol (22° C).

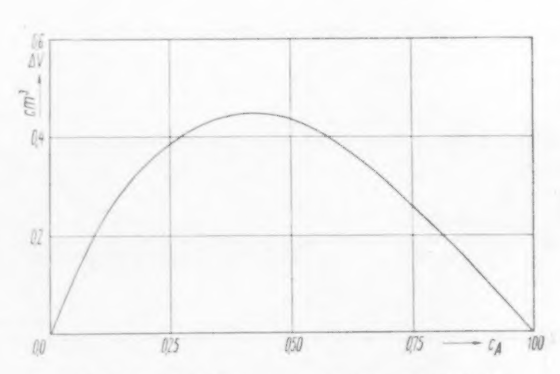


Abb. 15. β-Methylpentanol – Benzol (22° C).

Abb. 16 bis 21. Volumenänderungen beim Mischen von Alkoholen ([Wasser].

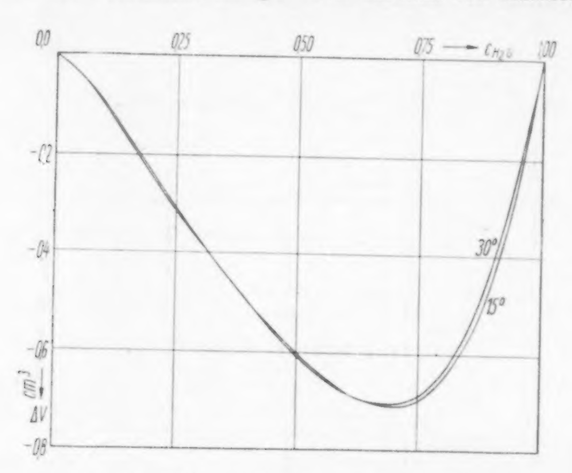


Abb. 16. Wasser–Dioxan (15° C und 30° C).

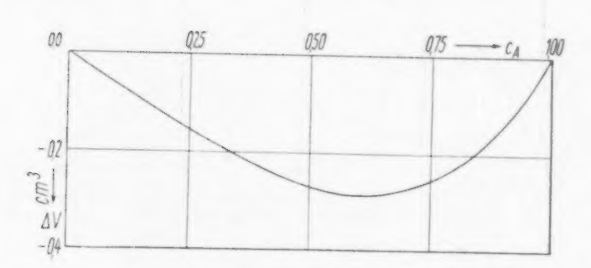


Abb. 17. Methanol–Dioxan (22° C).

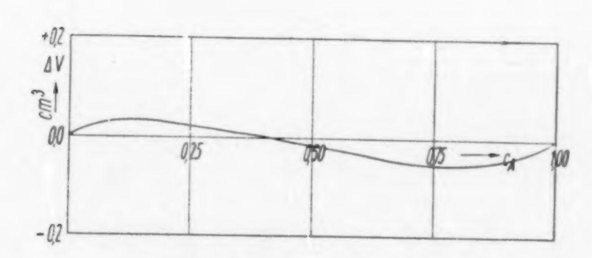


Abb. 18. Äthanol–Dioxan (30° C).

sser],

Methanol, Äthanol, Glykol, Butandiol-(1, 4), Glycerin) mit Dioxan.

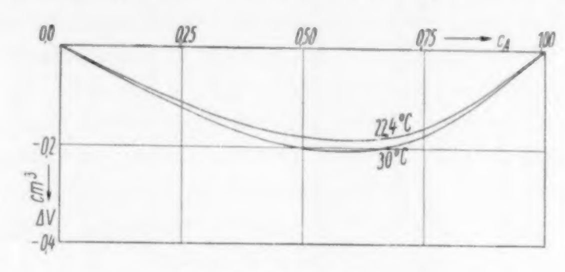


Abb. 19. Glykol—Dioxan.

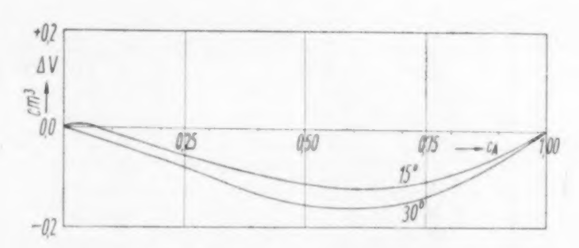


Abb. 20. Butandiol-(1, 4)—Dioxan (15° C und 30° C).

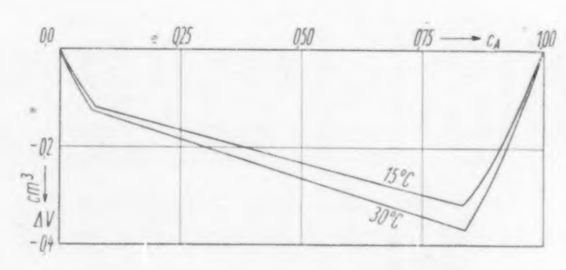


Abb. 21. Glycerin—Dioxan (15° und 30° C).

Tabelle 7. Alkohole — Benzol (22° C) *).

$K = 0{\cdot}27. \quad \Delta V_x = \frac{1}{x}\left(\frac{3}{2}\cdot \Delta V_1\right)$ für $x \geqq 2$; $\Delta V_1 = 8$ cm³.

Mischung / Konzentration des Alkohols	Zu erwartende Volumendilatation in cm³ infolge der Entassoziation der Alkohole	Experimentell gefundene Abweichungen $\Delta V^{exp.}$ von der Mischungsregel (1 a) und durch Solvatation des Benzols bedingte Volumenkontraktionen ΔV^S in cm³.											
		Methanol—Benzol		Äthanol—Benzol		n-Propanol—Benzol		n-Butanol—Benzol		n-Hexanol—Benzol		β-Methylpentanol—Benzol	
n_A (Mol/Liter)	ΔV^E	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S	$\Delta V^{exp.}$	ΔV^S
0·0628	7·24	—	—	2·15	— 5·1	—	—	—	—	—	—	—	—
0·1580	6·49	0	— 6·5	1·8	— 4·7	—	—	—	—	—	—	—	—
0·2484	5·99	0	— 6·0	1·55	— 4·4	—	—	2·0	— 4·0	2·6	— 3·4	3·2	— 2·8
0·4070	5·37	0	— 5·4	1·25	— 4·1	—	—	1·8	— 3·6	2·33	— 3·0	2·84	— 2·5
0·7466	4·57	0	— 4·6	0·85	— 3·7	1·38	— 3·2	1·5	— 3·1	1·98	— 2·5	2·41	— 2·2
1·1030	4·05	0·0	— 4·1	0·75	— 3·3	1·11	— 2·94	1·28	— 2·8	1·78	— 2·3	2·17	— 1·9
1·8461	3·39	0·0	— 3·4	0·5	— 2·9	0·84	— 2·6	1·00	— 2·4	1·48	— 1·9	1·80	— 1·6
2·4206	3·07	— 0·1	— 3·2	0·37	— 2·7	0·7	— 2·4	0·88	— 2·2	1·3	— 1·8	1·58	— 1·5
3·3980	2·70	— 0·2	— 2·9	0·25	— 2·45	0·54	— 2·2	0·67	— 2·0	1·0	— 1·7	1·25	— 1·5
5·400	2·24	— 0·3	— 2·5	0·1	— 2·1	0·39	— 1·9	0·38	— 1·9	0·45	— 1·8	0·66	— 1·6

*) Alle ΔV sind auf 1 Mol Alkohol bezogen (genauere Bezeichnung also ΔV_{MA}).

entsprechend der zunehmenden Abschirmung der OH-Gruppen durch den Kohlenwasserstoffrest der Alkohole ab. Die Volumenkontraktionen des Lösungsmittels betragen, bezogen auf 1 Mol Alkohol, bei einer Konzentration von 0·25 Mol Alkohol/Liter in der angegebenen Reihenfolge $-$ 6·0 cm³, $-$4·4 cm³, ($-$4·2 cm³), $-$4·0 cm³, $-$3·4 cm³, $-$2·8 cm³. Die konzentrationsabhängigen Raumbeanspruchungen der Mischungspartner können auch in diesen Fällen angegeben werden.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen von aliphatischen ein- und höherwertigen Alkoholen ([Wasser], Methanol, Äthanol, Glykol[15]), Butandiol-(1·4)[15]), Glyzerin[15])) in Dioxan und ihre Auswertung (siehe Abb. 16 bis 21 und Tabelle 6) folgen denselben Gesetzmäßigkeiten.

Tabelle 8a. Methanol — Cyclohexan.

		6° C		30° C	
	c_A	ϱ_{AB}	ΔV	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·79146	0·0000	0·76903	0·0000
2	0·00937	0·79124	0·035$_4$	0·76870	0·053$_0$
3	0·02608	0·79100	0·077$_7$	0·76838	0·108$_9$
4	0·03618	0·79089	0·098$_3$	0·76823	0·135$_9$
5	0·05265	0·79067	0·125$_1$	0·76801	0·176$_3$
6	0·07279	0·79070	0·144$_9$	0·76779	0·218$_3$
7	0·09152	0·79067	0·159$_5$	0·76759	0·255$_9$
8	0·10695	0·79068	0·167$_2$	0·76748	0·279$_0$
9	0·81052	entmischt		0·76901	0·553$_3$
10	0·84044	0·79403	0·380$_7$	0·76993	0·511$_0$
11	0·84454	0·79413	0·377$_7$	0·77014	0·499$_4$
12	0·86750	0·79428	0·388$_4$	0·77101	0·460$_7$
13	0·89636	0·79528	0·354$_6$	0·77251	0·391$_0$
14	0·95770	0·79982	0·169$_4$	0·77716	0·186$_4$
15	0·97073	0·80106	0·121$_3$	0·77845	0·132$_6$
16	0·98823	0·80295	0·051$_2$	0·78037	0·056$_0$
17	1·00000	0·80436	0·0000	0·78181	0·0000

c_A Molenbruch Alkohol; ϱ_{AB} Dichte (g/cm³);
ΔV Volumenänderung, bezogen auf 1 Mol Mischung.

[15]) Nach Messungen von Yin Lin Wang, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 323.

Tabelle 8b. Äthanol — Cyclohexan.

	c_A	6° C ϱ_{AB}	6° C ΔV	30° C ϱ_{AB}	30° C ΔV
1	0·00000	0·79133	0·0000	0·76881	0·0000
2	0·02907	0·79080	0·091$_6$	0·76805	0·133$_7$
3	0·06328	0·79046	0·159$_5$	0·76765	0·218$_7$
4	0·08389	0·79032	0·191$_6$	0·76749	0,258$_1$
5	0·17505	0·78985	0·310$_5$	0·76701	0·397$_2$
6	0·22722	0·78975	0·355$_7$	0·76689	0·454$_1$
7	0·36031	0·78972	0·443$_0$	0·76708	0·537$_3$
8	0·43665	0·78988	0·473$_6$	0·76736	0·566$_8$
9	0·48551	0·79003	0·489$_1$	0·76764	0·577$_0$
10	0·56526	0·79047	0·496$_6$	0·76830	0·573$_0$
11	0·63822	0·79109	0·486$_4$	0·76917	0·549$_7$
12	0·74134	0·79250	0·434$_0$	0·77094	0·479$_8$
13	0·85865	0·79524	0·304$_0$	0·77417	0·325$_3$
14	0·91803	0·79735	0·196$_4$	0·77646	0·212$_7$
15	0·94909	0·79868	0·131$_0$	0·77792	0·140$_5$
16	0·97901	0·80015	0·058$_4$	0·77951	0·062$_6$
17	0·98606	0·80052	0·040$_3$	0·77992	0·042$_4$
18	0·99305	0·80093	0·019$_7$	0·78036	0·020$_3$
19	1·00000	0·80133	0·0000	0·78078	0·0000

Tabelle 8c. *n*-Propanol — Cyclohexan (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·77646	0·000
2	0·19126	0·77747	0·338
3	0·36201	0·78034	0·409
4	0·51575	0·78385	0·400
5	0·65281	0·78767	0·354
6	0·77621	0·79190	0·269
7	0·89073	0·79641	0·173
8	1·00000	0·80200	0·000

Tabelle 8d. *n*-Butanol — Cyclohexan (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·77643	0·000
2	0·02456	0·77641	0·093
3	0·04176	0·77662	0·129
4	0·07069	0·77707	0·175
5	0·09327	0·77740	0·214
6	0·12780	0·77801	0·261
7	0·14861	0·77838	0·287
8	0·24743	0·78056	0·367
9	0·32284	0·78249	0·398
10	0·43277	0·78569	0·402
11	0·60141	0·79134	0·348
12	0·80238	0·79907	0·216
13	0·89706	0·80323	0·117
14	1·00000	0·80801	0·000

Tabelle 8e. *n*-Oktanol—Cyclohexan (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·77643	0·000
2	0·04586	0·77843	0·165
3	0·13338	0·78325	0·299
4	0·18957	0·78642	0·344
5	0·27294	0·79078	0·423
6	0·38838	0·79682	0·455
7	0·59402	0·80682	0·431
8	0·84060	0·81772	0·274
9	1·00000	0·82479	0·000

Tabelle 8f. β-Äthylhexanol—Cyclohexan (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·77643	0·000
2	0·04025	0·77869	0·142
3	0·07867	0·78093	0·236
4	0·13811	0·78496	0·291
5	0·14216	0·78521	0·298
6	0·23688	0·79113	0·397
7	0·38890	0·80030	0·467
8	0·58851	0·81153	0·442
9	0·79309	0·82267	0·213
10	1·00000	0·83242	0·000

Tabelle 9a. Methanol—Benzol.

		6° C		30° C	
	c_A	ϱ_{AB}	ΔV	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·0000	0·89358	0·000	0·86801	0·000
2	0·1256	0·88819	−0·008	0·86263	+0·007
3	0·2503	0·88203	−0·019	0·85673	−0·008
4	0·3763	0·87450	−0·012	0·84947	−0·003
5	0·5000	0·86587	−0·016	0·84125	−0·016
6	0·6266	0·85525	−0·023	0·83114	−0·024
7	0·7493	0·84253	−0·024	0·81908	−0·047
8	0·8753	0·82589	−0·020	0·80280	−0·025
9	1·0000	0·80436	0·000	0·78182	0·000

Tabelle 9b. Äthanol — Benzol.

	c_A	6° C ϱ_{AB}	6° C ΔV	30° C ϱ_{AB}	30° C ΔV
1	0'00000	0'89359	0'0000	0'86800	0'0000
2	0'00601	0'89312	0'009$_8$	0'86751	0'015$_0$
3	0'00834	0'89296	0'012$_4$	0'86734	0'018$_8$
4	0'01225	0'89266	0'018$_4$	0'86704	0'026$_5$
5	0'01896	0'89217	0'026$_3$	0'86658	0'034$_2$
6	0'04485	0'89040	0'041$_5$	0'86481	0'059$_8$
7	0'10096	0'88674	0,048$_3$	0'86120	0'082$_3$
8	0'16437	0'88243	0'055$_4$	0'85701	0'101$_3$
9	0'24595	0'87683	0'042$_3$	0'85168	0'091$_6$
10	0'36910	0'86766	0'025$_7$	0'84303	0'072$_8$
11	0'49066	0'85781	— 0'000$_7$	0'83381	0'037$_5$
12	0'64268	0'84397	— 0'030$_9$	0'82083	— 0'003$_1$
13	0'74111	0'83397	— 0,050$_3$	0'81145	— 0'029$_7$
14	0'88689	0'81691	— 0'044$_7$	0'79544	— 0'036$_3$
15	0'96137	0'80696	— 0'023$_2$	0'78606	— 0'018$_8$
16	0'97032	0'80567	— 0'017$_4$	0'78486	— 0'014$_8$
17	0'98319	0'80384	— 0'012$_5$	0'78313	— 0'010$_0$
18	1'00000	0'80133	0'0000	0'78078	0'0000

Tabelle 9c. *n*-Propanol — Benzol (22 °C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0'00000	0'87657	0'0000
2	0'16521	0'86466	+ 0'1278
3	0'32026	0'85410	+ 0'1299
4	0'46798	0'84387	+ 0'0975
5	0'60824	0'83377	+ 0'0559
6	0'74340	0'82353	+ 0'0170
7	0'86791	0'81340	+ 0'0034
8	0'94381	0'80699	— 0'0047
9	1'00000	0'80201	0'0000

Tabelle 9d. *n*-Butanol — Benzol (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0'00000	0'87643	0'000
2	0'04546	0'87248	0'077
3	0'08027	0'86970	0'113
4	0'11969	0'86665	0'143
5	0'17921	0'86220	0'175
6	0'21578	0'85953	0'190
7	0'25788	0'85653	0'198
8	0'30016	0'85355	0'205
9	0'40219	0'84657	0'202
10	0'59988	0'83360	0'147
11	0'79510	0'82115	0'069
12	0'90011	0'81446	0'030
13	1'00000	0'80807	0'000

Tabelle 9e. *i*-Butanol—Benzol (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·87636	0·0000
2	0·03363	0·87305	0·0652
3	0·06955	0·86972	0·1153
4	0·10769	0·86643	0·1444
5	0·15815	0·86213	0·1794
6	0·25315	0·85422	0·2211
7	0·35013	0·84572	0·2310
8	0·41868	0·84151	0·2240
9	0·47751	0·83715	0·2085
10	0·61976	0·82684	0·1538
11	0·78763	0·81503	0·0629
12	0·91184	0·80646	0·0141
13	1·00000	0·79983	0·0000

Tabelle 9f. *n*-Hexanol—Benzol (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·87630	0·000
2	0·02802	0·87354	0·069
3	0·06916	0·86992	0·136
4	0·10156	0·86726	0·178
5	0·14357	0·86384	0·238
6	0·30153	0·85296	0·347
7	0·45266	0·84464	0·327
8	0·59055	0·83806	0·266
9	0·75029	0·83129	0·171
10	0·91674	0·82501	0,056
11	1·00000	0·82208	0·000

Tabelle 9g. *β*-Methylpentanol—Benzol (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	0·87658	0·000
2	0·03251	0·87310	0·095
3	0·07136	0·86941	0·170
4	0·09553	0·86724	0·210
5	0·14837	0·86276	0·286
6	0·22224	0·85705	0·362
7	0·29796	0·85174	0·413
8	0·44236	0·84291	0·467
9	0·59894	0·83494	0·393
10	0·75748	0·82817	0·264
11	0·90691	0·82260	0·105
12	1·00000	0·81941	0·000

Tabelle 10a. Wasser — Dioxan.

	c_{H_2O}	15° C ϱ_{AB}	15° C ΔV	30° C ϱ_{AB}	30° C ΔV
1	0·00000	1·03901	0·0000	1·02210	0·0000
2	0·10035	1·03945	−0·1025	1·02280	−0·1013
3	0·15154	1·03993	−0·1710	1·02342	−0·1689
4	o·30596	1·04174	−0·4507	1·02585	−0·3817
5	0·45161	1·04364	−0·5529	1·02855	−0·5568
6	0·60149	1·04534	−0·6844	1·03132	−0·6836
7	0·75063	0·04464	−0·7040	1·03215	−0·6896
8	0·90449	1·03128	−0·4483	1·02220	−0·4259
9	0·95074	1·01855	−0·2436	1·01193	−0·2342
10	1·00000	0·999096	0·0000	0·995649	0·0000

Tabelle 10b. Methanol — Dioxan (22° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·00000	1·03124	0·0000
2	0·02359	1·02864	−0·0119
3	0·11081	1·01851	−0,0627
4	0·25792	0·99909	−0·1579
5	0·45509	0·96637	−0·2591
6	0·60881	0·93287	−0·2782
7	0·72005	0·90291	−0·2772
8	0·92074	0·82889	−0·1302
9	1·00000	0·78934	0·0000

Tabelle 10c. Äthylalkohol — Dioxan (30° C).

	c_A	ϱ_{AB}	ΔV
1	0·0000	1·0223	0·000
2	0·0420	1·0150	0·022
3	0·0997	1·0049	0·030
4	0·1940	0·9878	0·024
5	0·2437	0·9784	0·017
6	0·4231	0·9416	−0·009
7	0·7041	0·8732	−0·051
8	0·8717	0·8243	−0·052
9	1·0000	0·7806	0·000

Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf bin ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für die Bereitstellung von Institutsmitteln dankbar. Bei der Ausführung der Messungen unterstützte mich die chemisch-technische Assistentin Frl. A. Hofmann.

Halle a. d. S., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.